

Université MUSTAPHA Stambouli  
Mascara



جامعة مصطفى أسطمبولي  
معسكر

Faculté des Sciences Exactes

Département de Physique

Laboratoire de Physique Quantique de la Matière et de Modélisations Mathématiques

(LPQ3M)

## THESE de DOCTORAT en SCIENCES

Spécialité Physique

Intitulée

# L'Effet des Substitutions Anioniques sur les Propriétés Structurales et Physiques dans les Pérovskites: investigation en ab initio

Présentée par : Bettine Karim

Le 02/11/2017

Devant le jury :

Président	Beltache Hadj	Professeur	Université de Mascara
Examineur	Abid Hamza	Professeur	Université de Sidi Bel Abbes
Examineur	Soudini Abbes	Professeur	Université de Sidi Bel Abbes
Examineur	Arbouche Omar	MCA	Université de Saida
Invité	Driz Mohamed	Professeur	Université de Sidi Bel Abbes
Encadreur	Sahnoun Mohamed	Professeur	Université de Mascara

Année Universitaire : 2017-2018

# Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit a été mené au sein du Laboratoire de Physique Quantique de la Matière et de Modélisation Mathématiques (LPQ3M) à l'Université de Mascara. C'est avec émotion que je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué directement ou indirectement à l'aboutissement de ce travail. Je remercie toutes les personnes avec qui j'ai eu le plaisir d'échanger, de travailler, d'avancer et d'évoluer.

Je tiens d'abord à exprimer mes sincères remerciements au professeur Sahnoun Mohammed, mon directeur de thèse, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe, avoir dirigé les travaux de ma thèse et m'avoir donné une grande autonomie dans mon travail.

Je tiens à remercier le Pr. Beltache Hadj de l'Université Mustapha Stambouli de Mascara pour m'avoir fait le grand plaisir de présider mon jury de thèse.

Je remercie encore le Pr. Abid Hamza et le Pr. Soudini Abbes de l'Université de Sidi Bel Abbe, et le Dr. Arbouche Omar, pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Je remercie les Pr. Driz Mohamed l'Université Sidi Bel Abbes, d'accepter mon invitation.

Je remercie également tous ceux auprès desquels j'ai obtenu de l'aide, des conseils et le soutien moral pour l'élaboration de ce travail, je cite ma famille, et les membres du labo : Dr. Abderrahmane Aissa, Dr. Sahnoun Omar, Dr. Bouheni Hamida, Dr. Siad Amaria, MAB Hebali Khaled, M. Amine Yermes, M<sup>me</sup> Meriem Benkhalfellah et M. Yakhou Houcem, ainsi que tous mes amis.

# Table des matières

<b>Introduction Générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 : Matériaux Pérovskites, Pyrochlores et Wébérites : Généralités</b>	<b>3</b>
1.1 Matériaux pérovskites.....	3
1.1.1 Structure cristallographique des pérovskites.....	3
1.1.2 La stabilité de la structure perovskite.....	4
1.1.3 Substitution anionique.....	5
1.1.4 L'ordre anionique.....	6
1.1.5 Propriétés des oxynitrures pérovskites.....	7
1.2 Les Matériaux Pyrochlores.....	11
1.2.1 La Structure cristallographique pyrochlore.....	11
1.2.2 Stabilité de la structure pyrochlore.....	14
1.2.3 Propriétés des pyrochlores.....	14
1.3 Les Matériaux Wébérites.....	15
1.3.1 La Structure cristallographique Wébérite.....	15
1.3.2 Stabilité de la structure Wébérite.....	15
1.3.3 Propriétés des wébérites.....	16
1.4 Références.....	17
<b>Chapitre 2 : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) .....</b>	<b>21</b>
2.1 Fondements théoriques.....	21
2.1.1 L'équation de Schrödinger.....	21
2.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer.....	22
2.1.3 Approximation de Hartree.....	23
2.1.4 Approximation de Hartree-Fock.....	25
1.1.1 Approximation de Hartree-Fock-Slater.....	25
2.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	26
2.2.1 Etat fondamental.....	26
2.2.2 Equations de Kohn-Sham.....	27
2.2.3 Les approximations utilisées en DFT.....	28
2.2.4 Le cycle auto-cohérent de la DFT.....	32
2.3 La méthode des Onde planes Augmentées (FP-LAPW).....	34
2.3.1 La méthode APW.....	35

2.3.2	la méthode FP-LAPW .....	37
2.3.3	La méthode LAPW+LO .....	38
2.3.4	La méthode APW+lo.....	39
2.4	Le code Wien2k.....	40
2.5	Définition des programmes .....	40
2.6	Références .....	43
	<b>Chapitre 3 : Résultats et Discussion .....</b>	<b>46</b>
	Introduction .....	45
3.1	Paramètres de calcul .....	46
3.2	Les propriétés structurales .....	47
3.3	Propriétés électroniques.....	62
3.3.1	La structure de bande .....	62
3.3.2	La Densité d'état .....	69
3.3.3	Conclusion.....	75
3.4	Propriétés Optiques.....	75
3.4.1	Rappel théorique des propriétés optiques.....	76
3.4.2	Les excitons dans les semi-conducteurs.....	77
3.4.3	Comparaison des propriétés optiques entre les oxydes et les oxynitrides.....	77
3.4.4	Effet de l'arrangement des atomes d'azote dans les oxynitrides .....	82
3.5	Références .....	87
	<b>Conclusion Générale .....</b>	<b>89</b>

# Liste des Tableaux

Tableau 1.1 Facteur de Goldschmidt et facteur de stabilité octaédrique de quelques structures d'oxynitrides perovskites .....	4
Tableau 1.2 les propriétés chimiques et électroniques de l'azote et de l'oxygène.....	5
Tableau 1.3 les Bandes interdites et les couleurs des oxynitrides pérovskites. ....	10
Tableau 1.4 Les propriétés des oxydes wébérites .....	16
Tableau 3.1 Les Rayons muffin-tin des oxydes $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ , $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ et $\text{Ba}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ .....	46
Tableau 3.2. Les rayons muffin-tin de l'oxynitride pérovskites $\text{CaTaO}_2\text{N}$ dans les trois structures $P4mm$ , $I4/mmm$ et $Pnma$ . ....	47
Tableau 3.3 Les rayons muffin-tin de l'oxynitride pérovskites $\text{SrTaO}_2\text{N}$ dans les trois structures $P4mm$ , $I4/mcm$ et $Pmma$ . ....	47
Tableau 3.4 Les rayons muffin-tin de l'oxynitride pérovskites $\text{BaTaO}_2\text{N}$ dans les trois structures $P4mm$ , $I4/mmm$ et $Pmma$ . ....	47
Tableau 3.5 Les résultats théoriques et expérimentaux des paramètres de maille, le volume d'équilibre et le module de compressibilité des trois oxydes $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ , $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ et $\text{Ba}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ . ....	54
Tableau 3.6 Les résultats théoriques et expérimentaux des paramètres de maille, le volume d'équilibre et le module de compressibilité des trois oxynitrides pérovskites $\text{CaTaO}_2\text{N}$ , $\text{SrTaO}_2\text{N}$ et $\text{BaTaO}_2\text{N}$ .....	54
Tableau 3.7 Résultats théoriques et expérimentaux des paramètres de maille, le volume d'équilibre et le module de compressibilité des deux structures $P4mm$ et $Pmma$ du $\text{CaTaO}_2\text{N}$ . ....	54
Tableau 3.8 Résultats théoriques et expérimentaux des paramètres de maille, le volume d'équilibre et le module de compressibilité des deux structures $P4mm$ et $Pmma$ du $\text{SrTaO}_2\text{N}$ . ....	55
Tableau 3.9 Résultats théoriques et expérimentaux des paramètres de maille, le volume d'équilibre et le module de compressibilité des deux structures $P4mm$ et $I4/mmm$ du $\text{BaTaO}_2\text{N}$ . ....	55
Tableau 3.10 Les positions atomiques de l'oxyde pyrochlore $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ dans la structure.....	55
Tableau 3.11 Les positions atomiques de l'oxyde wébérite $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ dans la structure $Cmcm$ . ....	56

Tableau 3.12 Les positions atomiques de l'oxyde wébéríte $Ba_2Ta_2O_7$ dans la structure Cmc $\bar{m}$ . .....	56
Tableau 3.13 Les positions atomiques de l'oxynitruite pérovskite $CaTaO_2N$ dans la structure Pnma.....	57
Tableau 3.14 Les positions atomiques de l'oxynitruite pérovskite $SrTaO_2N$ dans la structure $I4/m\bar{c}m$ . ....	57
Tableau 3.15 Les positions atomiques de l'oxynitruite pérovskite $BaTaO_2N$ dans la structure Pmma.....	57
Tableau 3.16 Les positions atomiques de l'oxynitruite pérovskite $CaTaO_2N$ dans la structure $P4mm$ . ....	58
Tableau 3.17 Les positions atomiques de l'oxynitruite pérovskite $CaTaO_2N$ dans la structure Pmma.....	58
Tableau 3.18 Les positions atomiques de l'oxynitruite pérovskite $SrTaO_2N$ dans la structure $P4mm$ . ....	58
Tableau 3.19 Les positions atomiques de l'oxynitruite pérovskite $SrTaO_2N$ dans la structure Pmma.....	59
Tableau 3.20 Les positions atomiques de l'oxynitruite pérovskite $BaTaO_2N$ dans la structure $P4mm$ . ....	59
Tableau 3.21 Les positions atomiques de l'oxynitruite pérovskite $BaTaO_2N$ dans la structure $I4/m\bar{m}m$ . ....	59
Tableau 3.22 Les longueurs de liaisons théoriques des oxydes $Ca_2Ta_2O_7$ et $Sr_2Ta_2O_7$ et $Ba_2Ta_2O_7$ dans les structures $Fd\bar{3}m$ , Cmc $\bar{m}$ et Cmc $\bar{m}$ , respectivement. ....	60
Tableau 3.23 Les longueurs de liaison théoriques et expérimentales des oxynitruites $CaTaO_2N$ , $SrTaO_2N$ et $BaTaO_2N$ dans les structures Pnma, $I4/m\bar{c}m$ et Pmma, respectivement.....	60
Tableau 3.24 Les longueurs de liaisons de l'oxynitruite $CaTaO_2N$ dans ses trois structures $P4mm$ , $I4/m\bar{m}m$ et Pnma.....	61
Tableau 3.25 Les longueur de liaisons de l'oxynitruite $SrTaO_2N$ dans ses trois structures $P4mm$ , $I4/m\bar{c}m$ et Pmma.....	61
Tableau 3.26 Les longueurs de liaisons de l'oxynitruite $BaTaO_2N$ dans ses trois structures $P4mm$ , $I4/m\bar{m}m$ et Pmma.....	62
Tableau 3.27 Les valeurs théoriques et expérimentales du gap direct pour les deux composés $Ca_2Ta_2O_7$ et $CaTaO_2N$ .....	71
Tableau 3.28 Les valeurs théoriques et expérimentales du gap direct pour les deux composés $Sr_2Ta_2O_7$ et $SrTaO_2N$ . ....	72

Tableau 3.29 Les valeurs théoriques et expérimentales du gap direct pour les deux composés $Ba_2Ta_2O_7$ et $BaTaO_2N$ .....	72
Tableau 3.30 Les valeurs théoriques du gap du $CaTaO_2N$ dans les trois structures $P4mm$ , $Pmma$ et $Pnma$ par l'approximation TB-mBJ. ....	74
Tableau 3.31 Les valeurs théoriques du gap du $SrTaO_2N$ dans les trois structures $P4mm$ , $I4/mcm$ et $Pmma$ par l'approximation TB-mBJ.....	74
Tableau 3.32 Les valeurs théoriques du gap du $BaTaO_2N$ dans les trois structures $P4mm$ , $I4/mmm$ et $Pmma$ par l'approximation TB-mBJ .....	74

# Liste des Figures

Figure 1.1 la maille cristalline pérovskite $ABO_3$ et empilement des octaèdres $BO_6$ . .....	3
Figure 1.2 la configuration-trans (a) et la configuration-cis (b) dans l'octaèdre $BO_4N_2$ . .....	6
Figure 1.3 Bandes d'énergie schématiques des matériaux solides. ....	8
Figure 1.4. Les couleurs des composés oxydes et des oxynitrides. ....	9
Figure 1.5. Schéma de principe de la bande interdite du composé oxyde (a) et du oxynitride (b). ....	11
Figure 1.6 Les relations structurelles entre les arrangements pyrochlores (a), fluorite (b) et wébérite (d) [31]. ....	12
Figure 1.7 Les superstructures dérivées du réseau de la fluorite $AX_2$ [32]. ....	12
Figure 1.8 La structure pyrochlore idéale $A_2B_2O_6O'$ (a) et les deux sous-réseaux interpénétrant tétraèdres $A_2O$ (b) et Octaèdre $B_2O_6$ (c). ....	13
Figure 2.1 Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique DFT. ....	33
Figure 2.2 Partition de l'espace selon la méthode APW : .....	35
Figure 2.3 Organigramme du code Wien2k [2]. ....	42
Figure 3.1 Représentation structurale du $Ca_2Ta_2O_7$ dans la structure cubique Fd-3m. ....	49
Figure 3.2 Représentation structurale du $Sr_2Ta_2O_7$ et du $Ba_2Ta_2O_7$ dans la structure orthorhombique Cmc. ....	49
Figure 3.3 Représentation structurale des oxynitrides pérovskites $ATaO_2N$ (A=Ca, Sr et Ba) dans les deux arrangements trans (a) et cis (b). ....	49
Figure 3.4 Variation de l'énergie totale en fonction du volume du $Ca_2Ta_2O_7$ dans les deux structures Fd-3m et Cmc. ....	51
Figure 3.5 Variation de l'énergie totale en fonction du volume du $Sr_2Ta_2O_7$ dans les deux structures Fd-3m et Cmc. ....	51
Figure 3.6 Variation de l'énergie totale en fonction du volume du $Ba_2Ta_2O_7$ dans les deux structures Fd-3m et Cmc. ....	52
Figure 3.7 Variation de l'énergie totale en fonction du volume du $CaTaO_2N$ dans les trois structures P4mm, Pmma et Pnma. ....	52
Figure 3.8 Variation de l'énergie totale en fonction du volume du $SrTaO_2N$ dans les trois structures P4mm, I4/mcm et Pmma. ....	53



Figure 3.9 Variation de l'énergie totale en fonction du volume du BaTaO <sub>2</sub> N dans les trois structures P4mm, I4/mmm et Pmma. ....	53
Figure 3.10 Représentation des points de hautes symétries dans la première Zone de Brillouin de la structure Fd-3m du Ca <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (a) et de la structure Cmcmm des deux composés Sr <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>7</sub> et Ba <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (b). ....	63
Figure 3.11 Représentation des points de hautes symétries dans la première Zone de Brillouin des structures P4mm(a), I4/mcm (I4/mmm) (b) et Pnma(Pmma) (c) des oxynitrides ATaO <sub>2</sub> N (A=Ca, Sr et Ba). ....	63
Figure 3.12 Comparaison des structures de bandes du Ca <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>7</sub> en utilisant l'approximation PBEsol (a) et l'approximation TB-mBJ (b). ....	64
Figure 3.13 Comparaison des structures de bandes du Sr <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>7</sub> en utilisant l'approximation PBEsol (a) et l'approximation TB-mBJ (b). ....	64
Figure 3.14 Comparaison des structures de bandes du Ba <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>7</sub> en utilisant l'approximation PBEsol (a) et l'approximation TB-mBJ (b). ....	65
Figure 3.15 Comparaison des structures de bandes du Ca <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>7</sub> et CaTaO <sub>2</sub> N dans les structures Fd-3m et Pnma respectivement en utilisant l'approximation TB-mBJ. ....	65
Figure 3.16 Comparaison des structures de bandes du Sr <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>7</sub> et SrTaO <sub>2</sub> N dans les structures Cmcmm et Pmma respectivement en utilisant l'approximation TB-mBJ. ....	66
Figure 3.17 Comparaison des structures de bandes du Ba <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>7</sub> et BaTaO <sub>2</sub> N dans les structures Cmcmm et Pmma respectivement en utilisant l'approximation TB-mBJ. ....	66
Figure 3.18 Structure de bande du CaTaO <sub>2</sub> N dans les structures P4mm, Pmma et Pnma en utilisant l'approximation TB-mBJ. ....	68
Figure 3.19 Structure de bande du SrTaO <sub>2</sub> N dans les structures P4mm, I4/mcm et Pmma en utilisant l'approximation TB-mBJ. ....	68
Figure 3.20 Structure de bande du BaTaO <sub>2</sub> N dans les structures P4mm, I4/mmm et Pmma en utilisant l'approximation TB-mBJ. ....	69
Figure 3.21 Densité d'état partielle et totale du Ca <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>7</sub> et CaTaO <sub>2</sub> N dans la structure Fd-3m et Pnma respectivement par l'approximation TB-mBJ. ....	70
Figure 3.22 Densité d'état partielle et totale du Sr <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>7</sub> et SrTaO <sub>2</sub> N dans la structure Cmcmm et Pmma respectivement par l'approximation TB-mBJ. ....	71
Figure 3.23 Densité d'état partielle et totale du Ba <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>7</sub> et BaTaO <sub>2</sub> N dans la structure Cmcmm et Pmma par l'approximation TB-mBJ. ....	71
Figure 3.24 Densité d'état partielle et totale des structures P4mm, Pmma et Pnma du CaTaO <sub>2</sub> N en utilisant l'approximation TB-mBJ. ....	73

Figure 3.25 Densité d'état partielle et totale des structures P4mm, I4/mcm et Pmma du SrTaO <sub>2</sub> N en utilisant l'approximation TB-mBJ.....	73
Figure 3.26 Densité d'état partielle et totale des structures P4mm, I4/mmm et Pmma du BaTaO <sub>2</sub> N en utilisant l'approximation TB-mBJ.....	73
Figure 3.27 la partie réelle de la fonction diélectrique du Ca <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (Fd-3m) et du CaTaO <sub>2</sub> N(Pnma). ....	78
Figure 3.28 la partie imaginaire de la fonction diélectrique du Ca <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (Fd-3m) et du CaTaO <sub>2</sub> N (Pnma). ....	79
Figure 3.29 la partie réelle de la fonction diélectrique du Sr <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (Cmcm) et du SrTaO <sub>2</sub> N (Pmma). ....	80
Figure 3.30 la partie imaginaire de la fonction diélectrique du Sr <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (Cmcm) et du SrTaO <sub>2</sub> N (Pmma). ....	80
Figure 3.31 la partie réelle de la fonction diélectrique du Ba <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (Cmcm) et du BaTaO <sub>2</sub> N(Pmma). ....	81
Figure 3.32 la partie imaginaire de la fonction diélectrique du Ba <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (Cmcm) et du BaTaO <sub>2</sub> N(Pmma). ....	81
Figure 3.33 la partie réelle de la fonction diélectrique du CaTaO <sub>2</sub> N dans les structures P4mm, Pmma et Pnma.....	83
Figure 3.34 la partie imaginaire de la fonction diélectrique du CaTaO <sub>2</sub> N dans les structures P4mm, Pmma et Pnma. ....	83
Figure 3.35 la partie réelle de la fonction diélectrique du SrTaO <sub>2</sub> N dans les structure P4mm, Pmma et I4/mcm. ....	84
Figure 3.36 la partie imaginaire de la fonction diélectrique du SrTaO <sub>2</sub> N dans les structures P4mm, Pmma et I4/mcm. ....	84
Figure 3.37 la partie réelle de la fonction diélectrique du BaTaO <sub>2</sub> N dans les structures P4mm, I4/mmm et Pmma. ....	85
Figure 3.38 la partie imaginaire de la fonction diélectrique du BaTaO <sub>2</sub> N dans les structures P4mm, I4/mmm et Pmma.....	86

# **Introduction Générale**

Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'étude des matériaux oxyde et oxynitride. Par leur large gamme de structures, ces composés sont connus par leurs propriétés physiques remarquables. Grâce à la flexibilité de la maille cristalline des oxydes parents de type pyrochlore et de type wébérite, il est possible de leur réaliser des substitutions anioniques, qui entraînent la formation de nouveaux composés qu'on appelle oxynitrides pérovskites. Le but est d'étudier l'influence de la substitution des anions d'oxygène par des anions d'azote sur les propriétés structurales associées aux changements de leurs propriétés physiques et chimiques.

Les oxydes pyrochlore et wébérite ont reçu beaucoup d'attention au cours des 30 dernières années en raison de leurs propriétés physiques diverses, ce qui permet une large gamme d'applications. Le changement d'état d'oxydation des oxydes et leurs configurations électroniques diverses sont à l'origine de leurs propriétés structurales, magnétiques et électriques. Les pyrochlores et les wébérites ont même été envisagés pour des applications dans les diélectriques de haute permittivité, les électrolytes solides dans les piles à combustible à oxyde solide, etc.

Les oxynitrides pérovskites sont les composés que forme l'azote avec les oxydes. La plupart des oxydes donnent des combinaisons stables avec l'azote, même si la réaction directe avec celui-ci est parfois difficile à obtenir du fait de la grande stabilité de la molécule  $N_2$ . La diversité des structures obtenues rend compte de l'originalité de l'azote. En effet, l'azote se différencie des autres éléments de la colonne V, comme le phosphore et l'arsenic, par son électronégativité plus élevée et par l'absence d'état (d) dans ses couches électroniques. De plus, dans la deuxième série, il est situé entre le carbone et l'oxygène. Selon les cas, il pourra donc former des composés proches, par leur structure et par leurs propriétés chimiques et physiques. La substitution de l'oxygène par l'azote conduira à des oxynitrides de type ionique avec les métaux les plus électropositifs, ou à caractère plus covalent avec les autres éléments. Du fait de la synthèse délicate des oxynitrides, ces composés n'ont pas suscité d'études aussi systématiques que les oxydes pérovskites. Récemment, certains matériaux d'oxynitride pérovskite ont été rapportés comme photocatalyseur à faible gap. Parmi ces matériaux  $CaTaO_2N$  (2.5 eV),  $SrTaO_2N$  (2.1 eV) et  $BaTaO_2N$  (1.9 eV). Pour cela, nous avons mené une étude théorique sur les oxynitrides pérovskite  $ATaO_2N$  (A=Ca, Sr et Ba) et leurs parents oxydes  $A_2Ta_2O_7$  (A=Ca, Sr et Ba), pour comparer les propriétés physiques des oxynitrides contre leurs parents oxydes.

Le travail présenté dans ce manuscrit de thèse traite précisément les propriétés électroniques et optiques des oxynitrides en comparaison avec leurs parents oxydes. Le but c'est de révéler les propriétés associées à ces matériaux et de donner un sens et une direction à

de futurs travaux. Ce manuscrit s'organise autour de trois chapitres principaux. Un premier chapitre introductif qui rappelle la structure des composés majeurs issus de la famille des oxydes pyrochlore, des wébérite et des oxynitrures pérovskite au regard de la stabilité et des applications de ces matériaux. Le second chapitre présente les principes généraux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que les approximations utilisées dans cette théorie telles que l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBEsol) et les corrections de Tran et Blaha par modification de la solution proposée par Becke et Johnson (TB-mBJ). Le troisième chapitre est consacré à l'interprétation des résultats obtenus des propriétés structurales, électroniques et optiques des oxydes pyrochlore et wébérite  $A_2Ta_2O_7$  (A=Ca, Sr et Ba) et leurs oxynitrures pérovskite  $ATaO_2N$  (A=Ca, Sr et Ba).

Enfin, notre manuscrit se termine par une conclusion générale sur l'effet de la substitution anionique d'azote et l'ordre de ces anions dans le réseau cristallin sur les propriétés physiques des oxydes et des oxynitrures, et les perspectives envisagées pour améliorer ces propriétés physiques.

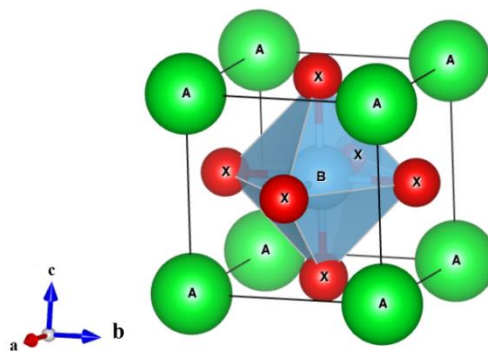
**Chapitre 1 : Matériaux**  
**Pérovskites, Pyrochlores et**  
**Wébérites : Généralités**

## 1.1 Matériaux pérovskites

Les nitrures sont des matériaux moins stables que les oxydes. Par conséquent, leur préparation est plutôt difficile. Alors que, les oxynitrures peuvent combiner les avantages des oxydes et des nitrures et avoir une plus grande stabilité dans l'air et l'humidité par rapport à celle des nitrures. En outre, les oxynitrures permettent la formation de composés de pérovskite avec des compositions qui ne sont pas réalisables dans les oxydes pérovskite, ce qui donne des propriétés physiques et chimiques prometteuses. Du fait, du développement de la méthodologie synthétique au cours des dernières décennies, les oxynitrures de type pérovskite ont fait l'objet d'une étude approfondie concernant leurs nouvelles propriétés physiques et chimiques intrigantes.

### 1.1.1 Structure cristallographique des pérovskites

Le nom des minéraux pérovskites a d'abord été associé au titanate de calcium  $\text{CaTiO}_3$ , en l'honneur du minéralogiste russe Lev Perowski (1792-1856). De nos jours, il est universellement utilisé pour tous les composés oxydes et oxynitrures, qui ont la structure caractéristique  $\text{ABO}_3$  décrite Figure 1.1, où A est très souvent un lanthanide ou un alcalino-terreux, B un métal de transition et O l'oxygène. Pour une maille cubique, le cation A de fort rayon atomique occupe les sites de coordinence 12 à chaque sommet du cube, le cation B de plus petit rayon est localisé au centre du cube en site de coordinence 6, et les oxygènes O sont situés au centre des faces du cube. Cette structure laisse apparaître l'existence d'empilements d'octaèdres  $\text{BO}_6$  (Figure 1.1).



**Figure 1.1** la maille cristalline pérovskite  $\text{ABO}_3$  et empilement des octaèdres  $\text{BO}_6$ .

### 1.1.2 La stabilité de la structure perovskite

Dans les composés pérovskites, la structure idéale cubique peut être déformée, avec une rotation plus ou moins prononcée des octaèdres  $TiO_6$ , menant à un abaissement de la symétrie du cristal, jusqu'à l'existence de mailles monocliniques. La stabilité de l'empilement est évaluée à l'aide d'un facteur de tolérance  $t$  (facteur de Goldschmidt) [1] mesurant l'impact de la taille des ions impliqués sur la géométrie de l'empilement :

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1.1)$$

Avec  $r_A$ ,  $r_B$  et  $r_X$ , les rayons ioniques des ions occupants les sites A, B et X dans les coordinences respectives de 12, 6 et 6 [2].

Idéalement, si le facteur  $t$  est proche de 1, les contraintes sont faibles et la symétrie reste cubique. Une substitution conduisant à une valeur de tolérance fortement différente de 1 est associée à des contraintes plus importantes et une symétrie plus basse [3].

Pour les oxydes pérovskite, la stabilité de la structure pérovskite n'est plus assurée en dehors de la gamme [0.83 ; 1.10]. En ce qui concerne les pérovskites oxynitrides, les bornes sont plus resserrées, comme le montre le Tableau 1.1 [4].

Composé	Structure	Facteur de Goldschmidt (t)	Facteur de stabilité octaédrique ( $\mu$ )
CaTaO <sub>2</sub> N	Orthorhombique	0.95	0.45
SrTaO <sub>2</sub> N	Tétraгонаle	0.98	0.45
BaTaO <sub>2</sub> N	Cubique	1.04	0.45
LaTiO <sub>2</sub> N	Tétraгонаle	0.97	0.43

**Tableau 1.1** Facteur de Goldschmidt et facteur de stabilité octaédrique de quelques structures d'oxynitrides perovskites

Le facteur de Goldschmidt ne permet pas de prévoir seul l'écart à l'idéalité d'un empilement pérovskite. Ainsi, bien que certains systèmes oxynitrides présentent des valeurs de  $t$  comprises entre 0.85 et 0.98, ils ne conduisent pas à des pérovskites stables. On peut définir un facteur de stabilité octaédrique  $\mu$  comme le rapport du rayon des ions impliqués dans l'octaèdre  $BX_6$  de la structure. Les valeurs minimale et maximale de ce rapport,



traduisant la stabilité du cation dans l'octaèdre  $BX_6$ . Pour les perovskites oxynitrures, les valeurs sont très proches de 0.45 (Tableau 1.1).

### 1.1.3 Substitution anionique

La variation modérée du rayon atomique et de l'électronégativité au sein des lanthanides, des alcalino-terreux et des métaux de transition permet le remplacement partiel ou complet des cations A et B dans la maille et ceci sans perte de la structure pérovskite. Il a ainsi été possible de synthétiser nombre de composés pérovskites oxydes. Alors que les substitutions cationiques dans les pérovskites ont été intensivement étudiées pendant des décennies, un nombre plus limité de travaux traitant des substitutions anioniques dans les pérovskites a été publié. Les caractéristiques de l'oxygène ( $O^{2-}$ ,  $r(O^{2-}) = 1.4 \text{ \AA}$ ,  $\chi(O) = 3.44$ ) et de l'azote ( $N^{3-}$ ,  $r(N^{3-}) = 1.5 \text{ \AA}$ ,  $\chi(N) = 3.04$ ) étant proches, une substitution partielle est possible Tableau 1.1. L'oxygène étant divalent et l'azote trivalent, le remplacement du premier par le deuxième entraîne une augmentation de +1 de la charge formelle anionique. Pour conserver la neutralité électrique du composé lors de la substitution, il faut remplacement trois atomes d'oxygène par deux atomes d'oxygène.

Paramètres	N	O
Charge (Z)	-3	-2
Rayon ionique ( $\text{\AA}$ )	1.5	1.4
Nombre de coordination (CN)	II-VIII	II-VIII
Electronégativité	3.0	3.4
Polarisation atomique ( $\text{\AA}^3$ )	1.10	0.80
Energie de liaison A-A (kJ/mol)	941	498

**Tableau 1.2** les propriétés chimiques et électroniques de l'azote et de l'oxygène.

La synthèse des composés oxynitride pérovskites  $CaTaO_2N$ ,  $SrTaO_2N$  et  $BaTaO_2N$  ont été obtenues par ammonolyse de leurs précurseurs oxyde  $Ca_2Ta_2O_7$ ,  $Sr_2Ta_2O_7$  et  $Ba_2Ta_2O_7$  respectivement [5], [6], [7].

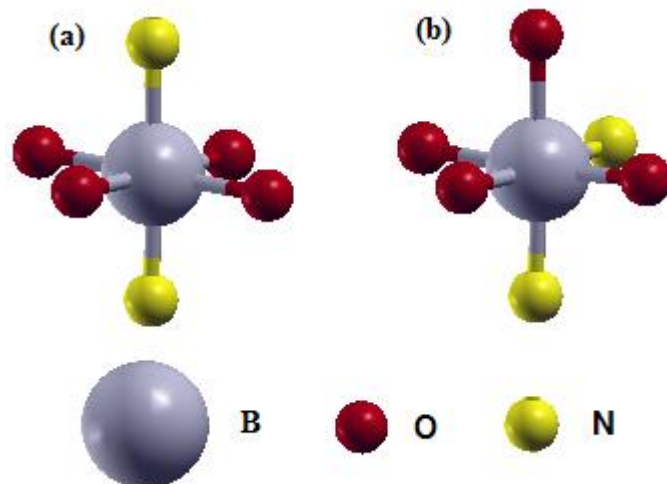
Dans ce travail, nous avons choisi d'étudier l'oxyde pyrochlore  $Ca_2Ta_2O_7$  dans sa maille cristalline cubique (Fd-3m) et les deux oxydes wébérîtes  $Sr_2Ta_2O_7$ ,  $Ba_2Ta_2O_7$  dans la maille cristalline orthrhombique (Cmcm). Tandis que, pour les trois oxynitrures pérovskites

nous avons choisi la maille cristalline orthorhombique (Pnma et Pmma) pour les deux composés  $\text{CaTaO}_2\text{N}$  et  $\text{BaTaO}_2\text{N}$ , respectivement et la maille cristalline tétragonale (I4/mcm) pour le composé  $\text{SrTaO}_2\text{N}$ .

#### 1.1.4 L'ordre anionique

En général, les propriétés des pérovskites sont sensibles aux petites distorsions de la structure qui peuvent résulter de l'inclinaison ou des déformations de l'octaèdre  $\text{MX}_6$  [8]. Ainsi, l'ordre anionique dans les oxynitrures devrait être crucial pour leurs propriétés. Un arrangement entièrement ordonné (O/N) a été rapporté pour les oxynitrures comme le TaON [9],  $\text{Sr}_2\text{NbO}_{3.3}\text{N}_{0.7}$ ,  $\text{Sr}_2\text{TaO}_3\text{N}$ ,  $\text{Ba}_2\text{TaO}_3\text{N}$  [10], [11] et  $\text{Nd}_2\text{AlO}_3\text{N}$  [12].

Théoriquement, il existe deux configurations anioniques préférées: la configuration-cis et la configuration-trans (Figure 1.2). Les différentes propriétés des oxynitrures de type pérovskite peuvent être sensibles à l'ordre, où l'ordre anionique O/N est nécessaire pour diriger les déplacements de cation B dans l'octaèdre des matériaux diélectriques [8]. Yang et al. ont étudié l'ordre anionique dans les composés  $\text{SrMO}_2\text{N}$  ( $M = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) en utilisant une diffraction de neutrons à température variable et une diffraction d'électrons [8] et ont révélé que l'ordre des anions locaux peut être décrit comme la formation de chaînes zigzag désordonnées. Zhang et al. ont illustré que l'ordre anionique O/N à courte gamme implique une configuration cis dans les octaèdres  $\text{TaO}_4\text{N}_2$  avec un grand déplacement anionique dans le plan ab sur leur position axiale en rapport de basculement local octaédrique, qui est susceptible de jouer un rôle important dans le comportement diélectrique inhabituel de  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  [13].



**Figure 1.2** la configuration-trans (a) et la configuration-cis (b) dans l'octaèdre  $\text{BO}_4\text{N}_2$ .

Cependant, des travaux théoriques ont été développés récemment pour prédire l'ordre anionique. Fuertes a montré que la deuxième règle de Pauling (principe de la valence électrostatique) donne une estimation positive et a priori des distributions d'anions dans des systèmes oxynitrides avec des compositions et des structures différentes [14]. En plus, la distribution des anions a été étudiée à l'aide des calculs de premiers principes [15] et de simulations moléculaires pour les oxynitrides de tantale et de niobium à base de terre alcaline; une nette préférence pour l'arrangement a conduit à des liaisons Ta-N courtes par rapport aux liaisons Ta-O plus longues. Le calcul des premiers principes a été utilisé pour étudier le comportement ferroélectrique de type relaxeur pour le BaTaO<sub>2</sub>N et SrTaO<sub>2</sub>N [16].

En général, les approches expérimentales et théoriques sont encore loin de comprendre l'ordre anionique des oxynitrides de pérovskite en ce moment, en particulier les travaux expérimentaux. Bien que la diffusion des neutrons offre un bon contraste de dispersion entre l'oxygène et l'azote, les combinaisons de diffraction, la spectroscopie, la fonction de distribution de pair et les méthodes de modélisation sont très nécessaires pour comprendre et concevoir l'ordre anionique dans les cristallins des oxynitrides [17].

### 1.1.5 Propriétés des oxynitrides pérovskites

Les composés oxydes pérovskites dévoilent tout un panel de compositions chimiques qui donnent lieu à autant de propriétés et, par la suite, à de multiples applications industrielles. Les composés oxynitrides pérovskites présentent, quant à eux, des propriétés originales en comparaison de leurs parents oxydes. Ceci s'explique en premier lieu par la différence d'électronégativité entre l'azote et l'oxygène. L'azote étant moins électronégatif que l'oxygène, sa présence va entraîner un renforcement du caractère covalent des liaisons chimiques qu'il crée avec ses voisins. Ceci, associé à un rayon plus grand de l'ion N<sup>3-</sup>, entraînera également une déformation de l'empilement pérovskite. Dans les deux cas, les propriétés des oxynitrides seront modifiées par rapport à celles des parents oxydes.

#### 1.1.5.1 Les propriétés électroniques

Les matériaux solides peuvent généralement être divisés en trois types: isolant, semi-conducteur et conducteur Figure 1.3, ce qui s'explique par la théorie des bandes. La bande interdite ( $E_g$ ) est principalement une gamme d'énergie dans un solide dans lequel aucun état électronique ne peut exister. Il se réfère généralement à la différence d'énergie entre le sommet de la bande de valence et le bas de la bande de conduction dans les isolants et les

semiconducteurs. Le niveau de Fermi ( $E_F$ ) est le potentiel chimique total des électrons [18]. Le niveau de Fermi d'un système est une quantité thermodynamique, et sa signification est le travail thermodynamique nécessaire pour ajouter un électron au système (sans compter le travail requis pour déplacer l'électron d'où qu'il provienne). La plupart des oxydes solides sont des isolants, en particulier les précurseurs d'oxyde utilisés pour la préparation des oxynitrides, par exemple  $ABO_4$  ( $A = Ca, Sr, Ba, B = Mo, W$ ),  $A_2B_2O_7$  ( $A=Ca, Sr$  et  $Ba, B= V, Nb,$  et  $Ta$ ),  $La_2Ti_2O_7/La_2Zr_2O_7$ ,  $TiO_2$  et  $Ta_2O_5$ . Alors que, le dopage des isolants peut changer considérablement leurs propriétés optiques, mais il n'est pas encore suffisant de dominer la large bande interdite pour en faire de bons conducteurs électrique. Un semiconducteur a une bande de conduction vide et une petite bande interdite par rapport à un isolant. Avec une certaine énergie supplémentaire, comme l'excitation thermique ou optique, les électrons peuvent être déplacés à partir de la bande de valence remplie vers la bande de conduction vide conduisant à un courant passant dans le semiconducteur. Le dopage des semiconducteurs a un effet beaucoup plus impressionnant sur leur conductivité électrique. En revanche, la bande de valence du métal est partiellement remplie, le chevauchement de la bande de valence et de la bande de conduction résulte qu'une partie des électrons dans la bande de valence peut se déplacer facilement à travers les matériaux, c'est-à-dire une bonne conductivité électrique.

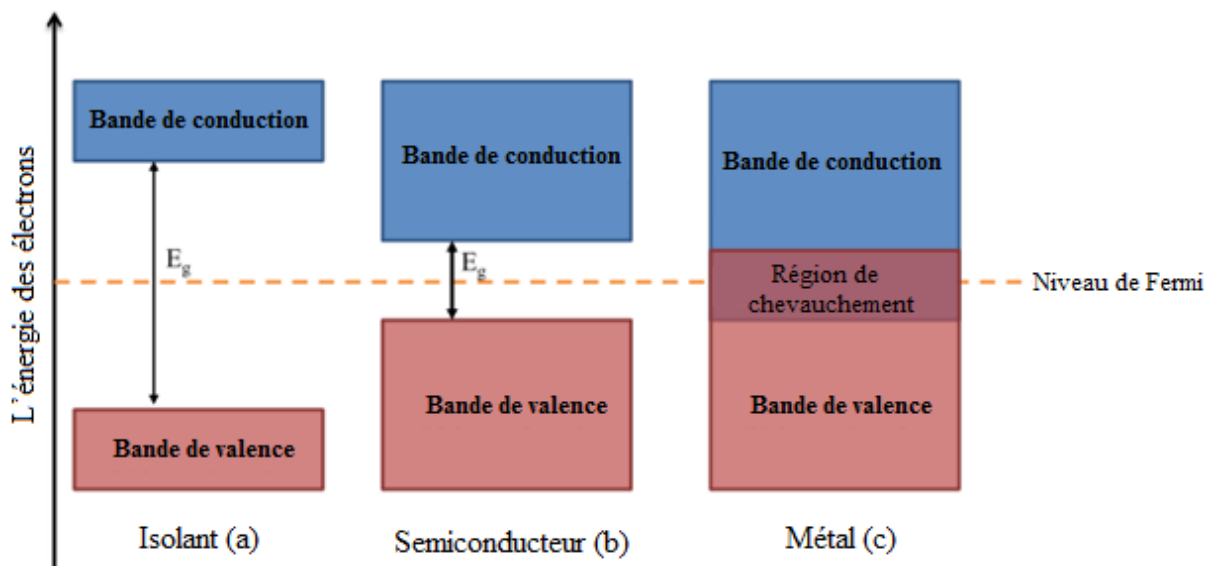


Figure 1.3 Bandes d'énergie schématisées des matériaux solides.

### 1.1.5.2 Les propriétés optiques

Les oxynitrures pérovskites présentent pour la plupart une structure de bande de type semiconducteur, avec une bande de valence dont le haut est occupé par les états anioniques et une bande de conduction dont le bas est occupé par les états du métal de transition. Suivant la largeur de bande interdite ( $E_g$ ), les composés sont électriquement isolants ou semiconducteurs. La substitution de l'oxygène par l'azote conduit à une diminution de la bande interdite, induisant une absorption de tout ou d'une partie du rayonnement visible par les oxynitrures. Contrairement aux pérovskites oxydes, qui sont généralement incolores ou blancs ( $E_g > 3.1$  eV), les oxynitrures présentent des couleurs vives (Figure 1.4). En jouant sur la taille du cation A et l'électronégativité du cation B, sur la variation de la teneur en azote des composés et sur l'ordre des anions d'azote dans l'octaèdre, il est ainsi possible d'ajuster la bande interdite à la valeur voulue et d'obtenir toute une palette de composés colorés.

Les oxynitrures constituent ainsi une alternative intéressante comme nouveaux pigments colorés [26]. Jansen et al. ont également démontré la possibilité d'ajuster la couleur dans le système  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{TaO}_{2-x}\text{N}_{1+x}$ , en partant de  $\text{CaTaO}_2\text{N}$  jaune pour aller vers  $\text{LaTaON}_2$  marron [27]. En plus de la grande gamme de couleurs qu'ils proposent, les oxynitrures résolvent la question environnementale du remplacement des pigments actuels à base de plomb, de cobalt ou de chrome, connus pour leur caractère nocif.

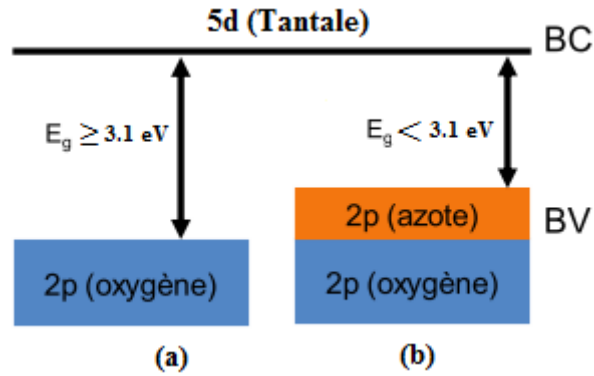


**Figure 1.4.** Les couleurs des composés oxydes et des oxynitrures.

Composé	Bande interdite (eV)	Couleur	Références
CaTaO <sub>2</sub> N	2.4 ~ 2.75	Jaune	[10], [19], [20] [21]
SrTaO <sub>2</sub> N	2.1	Orange - rouge	[10], [21], [13]
BaTaO <sub>2</sub> N	1.8	Rouge- marron	[10], [22], [23]
CaNbO <sub>2</sub> N	2.1	Ocre	[24]
LaNbON <sub>2</sub>	1.7	-	[25]
BaNbO <sub>2</sub> N	1.8	Noire -marron	[22], [23]

**Tableau 1.3** les Bandes interdites et les couleurs des oxynitrides pérovskites.

Lors de la substitution partielle de l'oxygène par l'azote, une diminution de la bande interdite optique du matériau oxynitride est observée par rapport à l'oxyde, tous les deux étant considérés comme des isolants. Dans le cas des oxydes, la bande de valence est majoritairement issue de l'état 2p de l'oxygène. Pour l'oxynitride ATaO<sub>2</sub>N, les états O-2p et N 2p se superposent dans la bande de valence : l'état O-2p se positionne dans la partie inférieure de la bande et l'état N-2p dans la partie supérieure du fait de leur différence d'électronégativité [28]. La position de l'état Ta-5d restant invariable dans la bande de conduction, le passage d'une composition oxyde à un composé oxynitride est donc associé à un pincement de la bande interdite (Figure 1.5). Cet abaissement de la bande interdite entraîne une coloration du composé oxynitride, due à l'absorption d'une partie des ondes électromagnétiques du domaine visible. Cet aspect est très intéressant dans le cadre d'une application dans la photocatalyse, en particulier la photolyse de l'eau via l'énergie solaire.



**Figure 1.5.** Schéma de principe de la bande interdite du composé oxyde (a) et du oxynitruure (b).

## 1.2 Les Matériaux Pyrochlores

Les pyrochlores forment une classe de composés iso-structuraux du minéral  $\text{CaNa}(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6(\text{F,OH})$ , qui ont des propriétés physiques remarquables (électriques, diélectriques, magnétiques, magnétorésistives, optiques, catalytiques) et présentent donc un intérêt considérable que souligne la grande diversité des applications dans lesquelles on les retrouve [29]. Par ailleurs, la diversité des propriétés de transport des oxydes de métaux de transition continue de susciter une activité importante. En particulier, l'amélioration des performances en matière de conduction ionique et la compréhension des mécanismes qu'elle met en jeu sont encore aujourd'hui à l'étude. Certains matériaux de structure pyrochlore présentent une conductivité de l'oxygène qui pourrait permettre leur utilisation dans les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC). La recherche de nouvelles phases, notamment par des méthodes de préparation originales, est aujourd'hui une des voies qui est envisagée pour améliorer significativement ces propriétés de transport ionique. Les propriétés de non-stœchiométrie de certains pyrochlores rendent leur structure très attractive.

### 1.2.1 La Structure cristallographique pyrochlore

Le pyrochlore peut être décrit comme une superstructure cubique dérivée du réseau de la fluorite  $\text{AX}_2$  [30]. Il représente une famille d'oxydes isométriques de formule générale  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$ . L'espace de groupe est  $Fd\bar{3}m$ . Il y a 8 molécules par maille élémentaire ( $Z=8$ ). Plus précisément, la formule structurale idéale est  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{X}'$ , où A et B sont les sites cationiques et  $\text{X}' = (\text{O}^{-2}, \text{OH}^-, \text{F}^-)$  et X ( $\text{O}^{-2}$ ) avec 1/8 d'anions manquants (Figure 1.6)

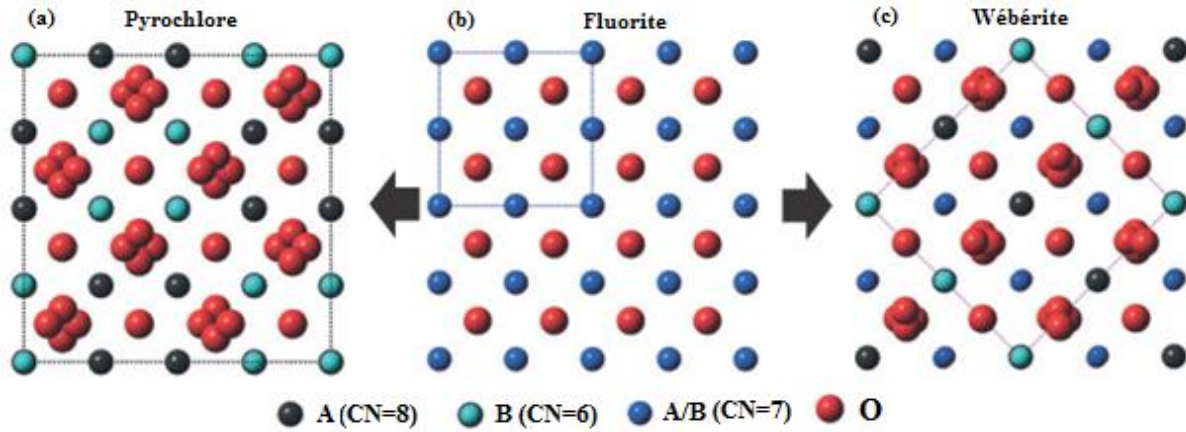


Figure 1.6 Les relations structurales entre les arrangements pyrochlores (a), fluorite (b) et wébérte (d) [31].

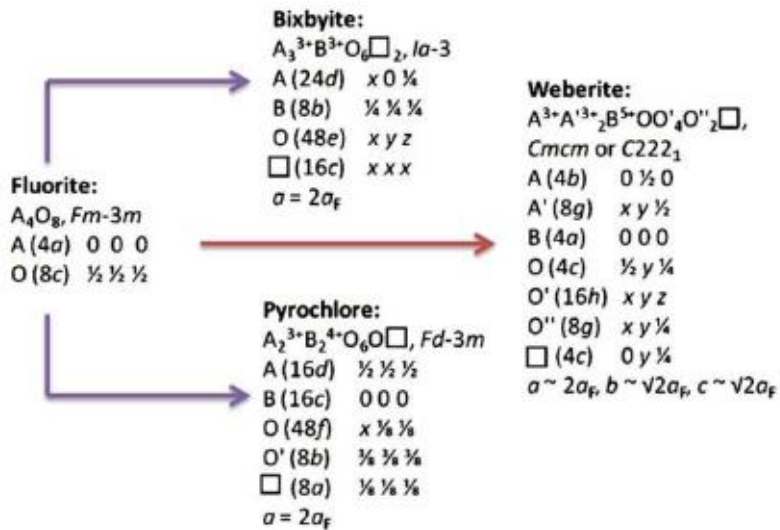
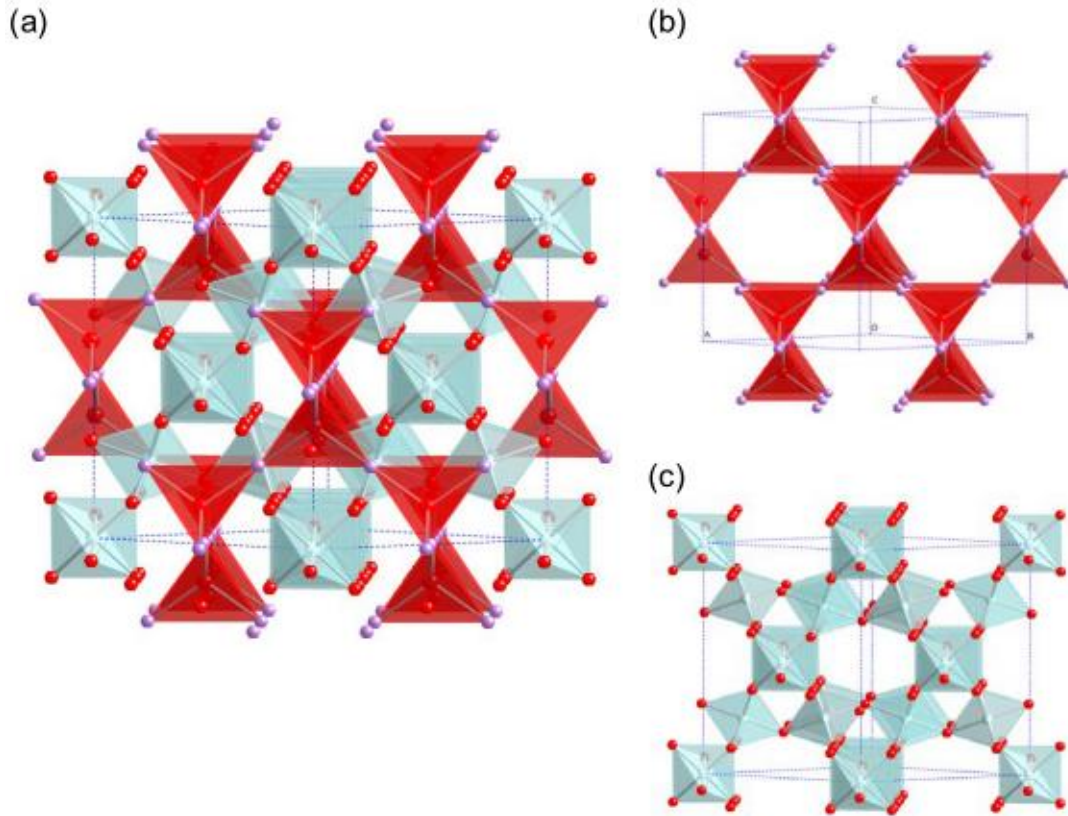


Figure 1.7 Les superstructures dérivées du réseau de la fluorite AX<sub>2</sub> [32].





**Figure 1.8** La structure pyrochlore idéale  $A_2B_2O_6O'$  (a) et les deux sous-réseaux interpénétrant tétraèdres  $A_2O$  (b) et Octaèdre  $B_2O_6$  (c).

En prenant le site B comme origine de la cellule unitaire, le cation A occupe la position 16d en  $(1/2, 1/2, 1/2)$  et le cation B la position 16c en  $(0, 0, 0)$ , les anions O occupent la position 48f en  $(x, 1/8, 1/8)$  et les anions O' la position 8b en  $(3/8, 3/8, 3/8)$ . Enfin, dans le sous-réseau anionique, un troisième site est nécessaire afin de compléter l'arrangement des anions et d'être compatible avec la structure fluorine. Ce site correspond à la lacune en position 8a en  $(1/8, 1/8, 1/8)$ . Dans une structure pyrochlore idéale, tous les atomes ont une position particulière, excepté l'anion 48f. Par conséquent, la structure pyrochlore est entièrement décrite par le paramètre de maille  $a$ , et le paramètre  $x$  décrivant la position de l'anion 48f [32].

Dans une structure pyrochlore idéale, les cations A ont un indice de coordination de 8 ( $AX_6X'_2$ ) et sont localisés dans des scalénoèdres (cubes distordus), et les cations B ont un indice de coordination de 6 ( $BX_6$ ) et sont situés dans des anti-prismes trigonaux.

Le site interstitiel 8a est inoccupé et est entouré de 4 cations B. La structure peut également être visualisée comme un réseau d'octaèdres  $BX_6$  liés entre eux par les coins, les sites cationiques A remplissant les interstices. La forme des polyèdres change selon la valeur

du paramètre  $u$  de l'anion 48f qui s'adapte en fonction de la taille des cations. Le paramètre  $x$ , qui décrit la position de l'anion 48f, détermine le degré de distorsion du sous-réseau oxygène qui permet d'accueillir des cations de différentes tailles.

La structure cubique (isométrique)  $A_2B_2O_7$  des pyrochlores permet d'accueillir une grande variété de combinaisons de cations métalliques sur les sites cationiques A et B, dont les valences les plus communes sont :

- 1+ et 6+ de formule  $A_2^{1+} B_2^{6+} O_7$
- 3+ et 4+ de formule  $A_2^{3+} B_2^{4+} O_7$
- 2+ et 5+ de formule  $A_2^{2+} B_2^{5+} O_7$

### 1.2.2 Stabilité de la structure pyrochlore

La chimie spécifique des sites cationiques A et B et la mise en ordre des atomes d'oxygène sur les sites 48f et 8b régissent la stabilité de la structure pyrochlore ordonnée. Les rayons ioniques des cations A et B doivent être compris dans les domaines  $0.87 \text{ nm} \leq r_A \leq 1.51 \text{ nm}$  et  $0.40 \text{ nm} \leq r_B \leq 0.78 \text{ nm}$  [33].

La formation et la stabilité de la structure pyrochlore sont gouvernées par le rapport  $r_A/r_B$  des rayons ioniques des cations A et B, et la valeur du paramètre ( $x$ ) qui fixe la position de l'oxygène 48f [34]. Pour  $x = 0.3750$  correspond la structure fluorine déficitaire en oxygène, et à  $x = 0.3125$  correspond la structure pyrochlore idéale [33]. La stabilité de la structure de la pyrochlore est similaire à celle de la structure pérovskite. Lorsque la différence de charge est faible, la structure pyrochlore est plus stable aux valeurs supérieures de  $x$ . Pour former la phase stable pyrochlore, les valeurs limites du rapport  $r_A/r_B$  sont comprises entre 1,46 et 1,78. En dehors de ces limites, la phase pyrochlore ne peut pas être formée. La composition  $Ca_2Ta_2O_7$  choisies dans notre étude, est de phase stable pyrochlore pour lesquelles le rapports des rayon cationique est de  $r_{Ca}/r_{Ta} = 1.75$ .

### 1.2.3 Propriétés des pyrochlores

Le comportement électronique des oxydes pyrochlores varie largement de l'isolant à travers le semiconducteur. Les oxydes pyrochlores dans la polarisation ionique sont élevés, présentent de bonnes propriétés diélectriques  $Cd_2Nb_2O_7$ ,  $Ln_2Ti_2O_7$  [29]. Les composés  $Cd_2Nb_2O_7$  et  $Cd_2Nb_2O_6S$  possèdent un comportement ferroélectrique [29]. Les constantes diélectriques sont assez importantes dans de nombreux niobates, tantalates et titanates ( $\epsilon \sim 30-100$ ) et ceux-ci peuvent être utilisés comme céramique à haute permittivité [29]. Horowitz,

Longo et Haberman [35] ont démontré avec succès que oxydes pyrochlores déficitaires en oxygène agissent comme des électrodes à la place de Pt et d'autres matériaux. Les oxydes Pyrochlore peuvent jouer un rôle utile dans l'élimination des déchets nucléaires pour la fixation de Ln, Zr, Mo, Ru et d'autres ions dans la phase pyrochlore stable ou des phases cristallines en relation [36], Ainsi, les pyrochlores de zirconate présentent une meilleure résistance au rayonnement sous une irradiation ionisée [37]. Kung et al. [38] a examiné les pyrochlores  $Hg_2B_2O_7$  ( $B = Nb, Ta$ ) comme anodes dans des cellules aqueuses pour la photoélectrolyse de l'eau.

### 1.3 Les Matériaux Wébérites

La structure Wébérite est une superstructure de la structure fluorite ( $AX_2$ ) lorsqu'elle est déficitaire en anions. Les composés de type wébérite sont isomorphes avec le minéral  $Na_2MgAlF_7$ . Ce minéral a été trouvé dans l'Ivigtut le sud-ouest du Greenland et a été nommé d'après Théobald Weber [39]. La structure wébérite est représentée par la stœchiométrie  $A_2B_2X_7$  (A et B sont des cations, X est un anion  $O^{2-}$  ou  $F^{1-}$ ). Les valences ioniques possibles dans la structure wébérite comprennent les formules  $A_2^{1+} B_2^{6+} O_7$  et  $A_2^{2+} B_2^{5+} O_7$  [40],[41], [42].

#### 1.3.1 La Structure cristallographique Wébérite

Les études des composés wébérites montrent que la structure orthorhombique (Cmcm, Inma et Imma) du wébérite apparait beaucoup moins fréquemment que la structure pyrochlore cubique (Fd-3m). Ce phénomène est très clair dans le cas des oxydes, pour lesquels de nombreux pyrochlores  $A_2B_2O_7$  sont connus, alors que les wébérites oxygénées sont moins connus. La structure wébérite est étroitement lié à la structure du pyrochlore où les cations de type B adoptent la coordination octaédrique à l'oxygène, mais dans cette structure, seuls la moitié des octaèdres ont des sommets liés aux octaèdres  $BO_6$  voisines, le reste sont liés à travers quatre sommets seulement. Le présent travail est donc relatif à l'étude de nouvelles wébérite de formulation  $A_2Ta_2O_7$  ( $A=Sr, Ba$ ).

#### 1.3.2 Stabilité de la structure Wébérite

Les deux types de structures pyrochlores et wébérites ont des réseaux  $BX_6$  octaédriques. En raison du fait que les octaèdres ont deux sommets non appariés, le réseau  $BX_6$  octaédrique dans wébérite est typiquement moins compact. Par conséquent, les wébérites ont plus d'avantage pour permettre les plus grands rayons atomique d'occuper le site A. La

majorité des pyrochlores possède des rayons ioniques  $r_A$  allant de 0.97 Å à 1.13 Å, alors que la plupart des wébérites ont des rayons ioniques  $r_A$  allant entre 1.10 Å à 1.30 Å, Cela montre clairement que les grandes valeurs de  $r_A$  préfèrent la formation de la wébérite [43]. Le rapport de  $r_A/r_B$  pour la wébérite est compris entre 1.5 Å et 2.0 Å. Cependant, la gamme de  $r_A/r_B$  pour la wébérite chevauche grandement avec le champ de stabilité pour pyrochlore: 1.46-1.80 pour  $A_2^{3+} B_2^{4+} O_7$  et 1.40-2.20 pour  $A_2^{2+} B_2^{5+} O_7$  [29]. Par conséquent, le rapport de rayon ionique n'est pas le seul facteur déterminant dans la stabilité de la structure. L'électronégativité ( $\chi$ ) est un autre facteur important dans le domaine de l'existence, car la formation des wébérites est étroitement liée à la nature des liaisons covalentes [44], [45], [46], [47].

### 1.3.3 Propriétés des wébérites

Les wébérites à base de fluor sont caractérisés par des propriétés magnétiques intéressantes, par exemple  $Na_2NiAlF_7$ ,  $Na_2NiFeF_7$ ,  $Na_2MgFeF_7$  et  $Na_2NiCrF_7$  [48], [49], [50], [51]. Ainsi des propriétés photocatalytiques ont été signalées [52], [53], [54], [55]. Les composés wébérite à base d'antimoine ont présenté des propriétés ferroélectriques [56]. Dans ce contexte les composés  $A_2Sb_2O_7$  ( $A = Ca, Pb$  et  $Sr$ ) sont les plus étudiés en raison de leurs propriétés ferroélectriques. La possibilité de transition de phase ferroélectrique a été observée dans le composé  $Pb_2Sb_2O_7$  en plus la mesure de la constante diélectrique a bien montré une hystérésis thermique autour de la température de Curie ( $T_c$ ) dans ce même composé  $Pb_2Sb_2O_7$  [56], [57]. Le Tableau 1.4 regroupe quelques exemples de composés wébérite et leurs propriétés.

Composé	$r_A$	$r_B$	Propriétés	Ref.
$Ca_2Sb_2O_7$	1.12	0.60	Ferroélectrique et Photocatalytique	[54], [58], [59], [55]
$Ca_2Os_2O_7$	1.12	0.58	Electronique	[60], [46]
$Sr_2Bi_2O_7$	1.26	0.76		[41]
$Na_2Te_2O_7$	1.18	0.56		[61]
$KSmTa_2O_7$	1.30	0.64	Ferroélectrique	[62]
$Ca_2Ta_2O_7$	1.12	0.64	Diélectrique et optique	[63], [64]
$NaNdV_2O_7$	1.15	0.54		[62]

**Tableau 1.4** Les propriétés des oxydes wébérites

## 1.4 Références

- [1] V. M. Goldschmidt, *Die Naturwissenschaften*, vol. 21, p. 477–485, 1926.
- [2] R. Shannon, *Acta Cryst*, vol. 751, p. A32, 1976.
- [3] A. Bhalla, R. Guo et R. Roy, *Materials Research Innovations*, vol. 3, p. 4, 2000.
- [4] K. L. Page, Thèse UNIVERSITY of CALIFORNIA, Santa Barbara, 2008.
- [5] F. Oehler, T. H. Langhammer et S. G. Ebbinghaus, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 37, pp. 2129-2136, 2017.
- [6] D. Yamasita, T. Takata, M. Hara, J. Kondo et K. Domen, *Solid State Ionics*, vol. 172, p. 591–595, 2004.
- [7] M. Higashi, R. Abe, T. Takata et K. Domen, *Chem. Mater.*, vol. 21, pp. 1543-1549 , 2009.
- [8] M. H. Yang, J. Oro-Sole, J. A. Rodgers, A. B. Jorge, A. Fuertes et J. P. Attfield, *Nat Chem*, vol. 3, pp. 47-52, 2011.
- [9] D. Armytage et B. E. F. Fender, *Acta. Cryst.* , vol. 30, pp. 809-812, 1974.
- [10] S. Clarke, K. Hardstone, C. Michie et C. M. 1. and M.J. Rosseinsky, *Chem. Mater.*, vol. 14 , pp. 2664-2669, 2002.
- [11] N. Diot, R. Marchand, J. Haines, J. M. Leger, P. Macaudiere et S. Hull, *J. Solid State Chem.* , vol. 146, pp. 390-393, 1999.
- [12] R. Marchand, R. Pastuszek, Y. Laurent et G. Roult, *Rev Chim Miner* , vol. 19, pp. 684-689, 1982.
- [13] Y. R. Zhang, T. Motohashi, Y. Masubuchi et S. Kikkawa, *J Ceram Soc Jpn*, vol. 119, pp. 581-586, 2011.
- [14] A. Fuertes, *Inorg Chem* , vol. 45, pp. 9640-9642, 2006.
- [15] H. Wolff et R. Dronskowski, *J Comput Chem* , vol. 29, pp. 2260-2267 , 2008.
- [16] Y. Hinuma, H. Moriwake, Y.-R. Zhang, T. Motohashi, S. Kikkawa et I. Tanaka, *Chem Mater* , vol. 24, pp. 4343-4349 , 2012.
- [17] J. P. Attfield, *Cryst Growth Des*, vol. 13, pp. 4623-4629 , 2013.
- [18] K. Charles, *Introduction to Solid State Physics*, 7th ed., Wiley., 2000.

- [19] T. Motohashi, Y. Hamade, Y. Masubuchi, T. Takeda, K. Murai, A. Yoshiasa et S. Kikkawa, *Mater. Res. Bull.*, vol. 44, pp. 1899-1905, 2009,.
- [20] J. Grins, P. O. Kall et G. Svensson, *J. Mater Chem.*, vol. 4, pp. 1293-1301, 1994.
- [21] E. Günther, R. Hagenmayer et M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 626, pp. 1519-1525, 2000.
- [22] Y. I. Kim et E. Lee, *J Ceram Soc Jpn*, vol. 119, pp. 371-374, 2011.
- [23] R. M. F. Pors, Y. Laurent, P. Bacher et G. Roult, *Mat. Res. Bull.* , vol. 23, pp. 1447-1450, 1988.
- [24] A. Rachel, S. G. Ebbinghaus, M. Gungerich, P. J. Klar, J. Hanss, A. Weidenkaff et A. Reller, *Thermochim Acta*, vol. 438, pp. 134-143, 2005.
- [25] D. Logvinovich, S. C. Ebbinghaus, A. Reller, I. Marozau, D. Ferri et A. Weidenkaff, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, Vols. %1 sur %2636, , pp. 905-912, 2010.
- [26] F. Tessier, P. Maillar, Y. Lee, C. Bleugat et K. Domen, *J. Phys.Chem.*, vol. C 113, 2009.
- [27] M. Jansen et .. H. P. Letschert, *Nature*, vol. 980, p. 404, 2000.
- [28] C. Fang, G. de Wijs, E. Orhan, G. de With, R. de Groot, H. Hintzen et R. Marchand, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 64, p. 281, 2003 .
- [29] M. A. Subramanian, G. Aravamudan et G. V. S. Rao, *Prog. Solid State Chem.*, vol. 15 , p. 55–143, 1983.
- [30] L. Cai et J. C. Nino, *Acta Cryst. B*, vol. 65, p. 269, 2009.
- [31] S. Jacob, F. Mikhail, N. Joerg, L. T. Cameron, Z. Fuxiang, F. Sarah, B. Dirk, Haidong, Zhou, R. C. Ewing et M. Lang, *Nature Materials* , vol. 15, p. 507–511 , 2016.
- [32] G. King, C. Thompson, J. Greedan et A. Llobet, *J. Mater. Chem A.* , vol. 1 , p. 10487, 2013.
- [33] B. Chakoumakos, Pyrochlore, McGraw-Hill Yearbook of Science & Technology, New York: s.p. parker edition, 1987.
- [34] B. C. Chakoumakos, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 53(1), 1984.
- [35] H. Horowitz, J. Longo et J. Haberman, *Chem. Abstr.*, vol. 90 , p. 212339a , (1979).
- [36] R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 60 , p. 358, 1977.
- [37] S. Moll, G. Sattonnay, L. Thomé, J. Jagielski, C. Legros et I. Monnet, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 268 , p. 2933–2936, 2010.

- [38] H. Kung, J. Jarrett, A. Sleight et A. Ferretti, *J. Appl. Phys.*, vol. 48, p. 2463 , 1977.
- [39] O. Yakubovich, V. Urusov, W. . Massa, G. Fenzen et D. Babel, *Chemie*, vol. 619, pp. 1909-1919, 1993.
- [40] W. Klein, J. Curda, E. M. Peters et M. Jansen, *Z. Anorg. Allg.Chem.*, vol. 632, p. 1508–1513, 2006.
- [41] O. Knop, G. Demazeau et P. Hagenmuller, *Can. J. Chem. Rev.*, vol. 58 , p. 2221–2224, 1980.
- [42] W. A. Groen et D. J. W. IJdo, *Acta Cryst.*, vol. C44, p. 782–784, 1988.
- [43] F. Brisse, D. J. Stewart, V. Seidl et O. Knop, *Can. J. Chem.* , vol. 50 , p. 3648, 1972.
- [44] A. M. Sych, M. I. Kabanova, V. V. Garbuz et E. N. Kovalenko, *Inorg. Mater.*, vol. 24, p. 1316–1320, 1988.
- [45] S. S. Lopatin, L. N. Averyanova et I. N. Belyaev, *Zh. Neorg.Khim.*, vol. 30, p. 867–872., 1985.
- [46] M. T. Weller, J. Reading et C. S. Knee, *Solid State Chem.*, vol. 90–91, p. 201–205, 2003.
- [47] G. Burchard et W. Rudorff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* , vol. 454, p. 107–112, 1979.
- [48] G. Frenzen, W. Massa, D. Babel, N. Ruchaud, J. Grannec, A. Tressaud et P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* , vol. 98, p. 121–127, (1992)..
- [49] G. Heger, *Int. J. Magn.*, vol. 5, p. 119–124, 1973.
- [50] Y. Laligant, Y. Calage, G. Heger, J. Pannetier et G. Ferey, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 78, pp. 66-77, 1989.
- [51] G. R. Thompson, Q. A. Pankhurst et C. E. Johnson, *J. Magn. Mater.* , vol. 104, p. 893–894, 1992.
- [52] R. Abe, M. Higashi, Z. G. Zou, K. Sayama, Y. Abe et H. Arakawa, *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, p. 811–814, 2004.
- [53] R. Abe, M. Higashi, K. Sayama, Y. Abe et H. Sugihara, *J.Phys. Chem. B*, vol. 110, p. 2219–2226, 2006.
- [54] J. Sato, N. Saito, H. Nishiyama et Y. Inoue, *J. Photochem.Photobiol. A*, vol. 148, p. 85–89, 2002.
- [55] X. P. Lin, F. Q. Huang, W. D. Wang, Y. M. Wang, Y. J. Xia et J. L. Shi, *Appl. Catal. Gen.*, vol. 313, p. 218–223, 2006.
- [56] A. V. Astafev, A. A. Bush, S. Y. Stefanovich et Y. N. Venevtsev, *Inorg. Mater.*, vol. 21,

- p. 560–563, 1985.
- [57] P. M. Milyan et E. E. Semrad, *Russ. J. Inorg. Chem.*, vol. 50, p. 1599–1604, 2005.
- [58] A. Bystrom, *Ark. Kemi Miner. Och Geol. B.*, vol. 18, p. 1–7, 1944 .
- [59] S. Ivanov, R. Tellgren et H. Rundlof, *European Powder Diffraction Conference 5, Pts 1 and 2*, vol. 278–2, p. 768–772, 1998.
- [60] J. Reading, C. S. Knee et M. T. Weller, *J. Mater. Chem.*, vol. 12, p. 2376–2382, 2002.
- [61] O. Knop et G. Demazeau, *J. Solid State Chem.*, vol. 39, p. 94–99, 1981.
- [62] K. Gade et V. S. Chincholkar, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, vol. 0, pp. 1959-1959, 1979.
- [63] I. E. Grey, R. S. Roth, G. Mumme, L. Bendersky et D. Minor, *Solid State Chemistry of Inorganic Materials II, Materials Research Society Symposium Proceedings*, vol. 547, p. 127–138, 1999.
- [64] S. G. Ebbinghaus, A. Kalytta, J. Kopf, A. Weidenkaff et A. Reller, *Kristallogr*, vol. 220, p. 269–276, 2005.



# **Chapitre 2 : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)**

Les méthodes ab initio cherchent à prédire les propriétés des matériaux, par la résolution des équations de la mécanique quantique, sans utiliser de variables ajustables. Parmi les méthodes ab initio, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT: Density Functional Theory) développée en 1964 et 1965 par Hohenberg, Khon [1], et qui est une reformulation du problème portant uniquement sur la densité électronique. Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique du solide, car la réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible le calcul de l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons. C'est donc une méthode de choix pour l'étude des propriétés physiques de l'état fondamental des solides.

Le troisième chapitre constitue une introduction aux principes généraux de la DFT. Il permet tout d'abord de faire un rappel sur la fameuse équation de Schrödinger et les différentes approches imposées pour la résolution de cette équation comme l'approche de Born-Oppenheimer, Hartree-Fock, et Hartree-Fock-Slater. D'autre part, ce chapitre inclut les fondements théoriques sur lesquels est basée cette méthode du premier principe de la DFT. Ainsi, nous rappellerons les bases de la méthode APW et nous indiquerons les difficultés qui ont conduit au développement des dérivées LAPW, LAPW+LO, APW+lo qui sont respectivement les méthodes: linearised augmented plane wave, linearised augmented plane wave plus Local Orbitals et augmented plane wave plus local orbital. Enfin nous avons fait une petite présentation sur le code du calcul utilisée dans cette étude Wien 2K [2].

## 2.1 Fondements théoriques

### 2.1.1 L'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger permet de trouver les valeurs propres et les vecteurs propres associées aux régimes stationnaires d'un système donné. Cette équation, pour un système composé de  $N_e$  électrons liés, de coordonnées d'espace  $\vec{r}_i$ , et de  $N_N$  noyaux de charge  $Z_N$ , de masse  $m_N$  et de coordonnées d'espace  $\vec{R}_N$  s'écrit à la forme suivante

$$H\psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_N\}) = E_n\psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_N\}) \quad (2.1)$$

Où  $H$  est l'hamiltonien du système,  $\psi_n$  la fonction d'onde associée au niveau d'énergie  $E_n$ , avec  $n$  un nombre entier introduisant la quantification de l'énergie du système.

Le développement de l'hamiltonien  $H$  du système s'écrit

$$H = -\frac{1}{2} \left( \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i + \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\Delta_N}{m_N} \right) + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N' \neq N} \frac{Z_N Z_{N'}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} \quad (2.2)$$

Les termes contenant les laplaciens  $\Delta_i$  et  $\Delta_N$  représentent l'énergie cinétique respectivement du  $i^{\text{ème}}$  électron et du  $N^{\text{ième}}$  noyau. Les trois derniers termes décrivent respectivement les interactions électrostatiques électrons-électrons, noyaux-noyaux et noyaux-électrons.

Cette équation reste trop compliquée pour que des solutions analytiques soient données même dans les cas d'interactions d'un nombre de particules peu élevé. C'est pourquoi les nombreuses approches visant à résoudre cette équation font appel à quelques approximations fondamentales.

### 2.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Étant donné que les noyaux sont bien plus lourds que les électrons,  $m_{\text{noyaux}} \approx 1823 m_{\text{électron}}$ . Par conséquent, les électrons réagissant quasi instantanément à une modification de la position des noyaux. On peut donc théoriquement, en première approximation, étudier séparément le mouvement des électrons et celui des noyaux, c'est -à-dire, résoudre deux équations de type Schrödinger : l'une pour la partie nucléaire et l'autre pour la partie électronique. C'est l'approximation, dite adiabatique, de Born-Oppenheimer [3]. Dans cette approximation ; on recherche une solution de la fonction  $\psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_N\})$  sous la forme:

$$\psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_N\}) = \phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\}) \chi(\{\vec{R}_N\}) \quad (2.3)$$

Où  $\chi(\{\vec{R}_N\})$  est la fonction d'onde nucléaire,  $\phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\})$  est la fonction d'onde électronique correspondant aux positions  $\vec{R}_N$  des noyaux figés. En écrivant l'hamiltonien  $H$  sous la forme :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\Delta_N}{m_N} + \left( -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i + \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N' \neq N} \frac{Z_N Z_{N'}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \quad (2.4)$$

On fait apparaître un opérateur électronique  $H_{el}$  de la forme :

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i + \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N' \neq N} \frac{Z_N Z_{N'}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.5)$$

Si on remplace (2.3) dans l'équation de Schrödinger, on obtient :

$$H_{el} \phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\}) = E_{el}(\{\vec{R}_N\}) \phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\}) \quad (2.6)$$

La fonction  $\phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\})$  est une fonction propre de l'opérateur  $H_{el}$  avec la valeur propre  $E_{el}(\{\vec{R}_N\})$ , pour des positions  $\{\vec{R}_N\}$  des noyaux figés.

Born et Oppenheimer ont aussi montré que le mouvement des noyaux est régi par une équation de type de Schrödinger :

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\Delta_N}{m_N} + E_{el}(\{\vec{R}_N\}) \right] \chi(\{\vec{R}_N\}) = E_{nucl} \chi(\{\vec{R}_N\}) \quad (2.7)$$

Où  $E_{el}(\{\vec{R}_N\})$  est l'énergie électronique évaluée par l'équation (2.6), et  $E_{nucl}$  l'énergie des noyaux.

L'approximation de Born-Oppenheimer découple ainsi le mouvement des électrons et des noyaux. Dans cette approximation les noyaux sont considérés comme gelés leur mouvement n'est pas pris en compte. Il reste donc à résoudre l'hamiltonien électronique  $H_{el}(\{\vec{R}_N\})$ , où les  $\{\vec{R}_N\}$  sont des paramètres fixés pendant les calculs. C'est encore un problème à  $N_e$  particules (électrons) insoluble directement par résolution de l'équation de Schrödinger dès que l'on dépasse quelques électrons. Pour ce la des approximations supplémentaires on était mis en point.

### **2.1.3 Approximation de Hartree**

La résolution de l'équation (2.6) est impossible du fait d'un grand nombre de particules mis en jeu. Le traitement consiste à réduire le problème de  $N_e$  corps à celui d'une seule particule, ce qui permet de considérer la fonction d'onde du système électronique  $\phi(\{\vec{r}_i\})$  comme le produit direct des fonctions d'onde à une particule  $\varphi_i(\vec{r}_i)$

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \dots \varphi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \quad (2.8)$$

Cette approximation, prend on considération que les électrons sont indépendants, chacun entre eux mouvant dans le champ moyen créé par les autres électrons et par les noyaux.

L'équation de Schrödinger à une particule, appelée équation de Hartree [4], s'écrit sous la forme:

$$h_i \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (2.9)$$

Où l'hamiltonien  $h_i$  à un électron s'écrit

$$h_i = -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + V_i(\vec{r}) \quad (2.10)$$

Où :

$V_{ext}(\vec{r})$  : représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux dans le système, et

$$V_i(\vec{r}) = \int d^3 \vec{r}' \frac{\rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.11)$$

est le potentiel de Hartree pour le  $i^{\text{eme}}$  électron qui remplace l'interaction coulombienne électrons-électrons avec tous les autres électrons.

La densité d'électrons  $\rho_i(\vec{r})$  dans l'équation (I.11) est donnée par

$$\rho_i(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} |\varphi_j(\vec{r})|^2 \quad (2.12)$$

Où la somme est faite sur les  $N_e$  états monoélectronique occupés.

En substituant les équations (2.10), (2.11) et (2.12) dans (2.9) ; on trouve les équations de Hartree pour un système monoélectroniques :

$$\left( -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} \int d^3 \vec{r}' \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (2.13)$$

Le potentiel de Hartree  $V_i(\vec{r})$ , donné par l'équation (2.11), qui détermine les fonctions d'ondes monoélectroniques  $\varphi_i(\vec{r})$  est exprimé en terme de ces mêmes fonctions d'ondes selon l'équation de (2.12). C'est la raison pour laquelle cette approche est *appelée approximation du champ selfconsistante*.

Mais, trouver une solution auto-cohérente avec la formulation de Hartree est une tâche très ardue, surtout si le nombre d'électrons  $N_e$  mis en jeu est très grand. Très souvent la densité monoélectronique  $\rho_i(\vec{r})$  est supposé égale à la densité électronique totale  $\rho(\vec{r})$ , i.e

$$\rho_i(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N_e} |\varphi_j(\vec{r})|^2 \quad (2.14)$$

Ainsi, le potentiel subit par chaque électron est le même, mais on introduit une interaction de chaque électron avec lui-même, ce qui est incorrect surtout pour des systèmes localisés tels que les atomes.

### 2.1.4 Approximation de Hartree-Fock

En 1930 Fock [5] a montré que les solutions de l'hamiltonien de Hartree [4] violent le principe d'exclusion de Pauli car elles ne sont pas antisymétriques par rapport à l'échange de deux électrons quelconques. L'antisymétrisation de la fonction d'onde électronique s'écrit, en permutant deux électrons par exemple :

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \vec{r}_{i+1}, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{N_e}) = -\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{i+1}, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{N_e}) \quad (2.15)$$

Une telle description obéit donc au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de mêmes nombres quantiques de ne pouvoir occuper simultanément le même état quantique. Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas ; car l'électron  $i$  occupe précisément l'état  $i$ .

Hartree et Fock ont Généralisé ce concept en montrant que le principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un « *déterminant de Slater* »

$$\phi(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1, \vec{r}_2 \vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \varphi_1(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_1(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \\ \varphi_2(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \varphi_2(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_2(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_{N_e}(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \varphi_{N_e}(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_{N_e}(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (2.16)$$

Où  $\vec{\sigma}$  représente le spin.

La fonction  $\phi$  donnée par l'équation (2.16) conduit aux équations de Hartree-Fock

Pour un système à une particule :

$$\left( -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} \int d^3 \vec{r}' \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \varphi_i(\vec{r}) - \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \int d^3 \vec{r}' \frac{\varphi_j^*(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (2.17)$$

Ces équations de Hartree-Fock sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons.

Les interactions électrons-électrons produisent des termes d'énergie supplémentaires en plus de ceux de l'*approximation de Hartree*, qui sont appelés termes d'*énergie de corrélation* selon Wigner [6].

#### 1.1.1 Approximation de Hartree-Fock-Slater

Slater [7] approxime le terme d'échange en supposant qu'il possède un caractère local contrairement à l'*AHF*. Ce potentiel d'échange s'écrit sous la forme :

$$V_x(\vec{r}) = -6\alpha \left( \frac{3\rho(\vec{r})}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (2.18)$$

Où  $\alpha$  est un paramètre sans dimension et  $\rho(\vec{r})$  la densité de charge. Dans ses calculs, Slater pose  $\alpha = 1$ , ce qui correspond à un gaz homogène sans interaction. Cette méthode  $X_\alpha$  de Slater soulève deux points essentiels : premièrement la simplicité de ce potentiel par rapport à l'*AHF* (due au fait qu'il est local), deuxièmement, il donne une forme simple du terme d'échange-corrélation. Toutefois le choix de ce potentiel pratiquement intuitif conduit à des résultats pas toujours satisfaisants.

De nos jours, l'une des plus importantes approximations dans le cadre du schéma monoélectronique est *l'approximation de la théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)* qui présente la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un corps dans un champ effectif.

## 2.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

### 2.2.1 Etat fondamental

La *DFT* permet de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état de base d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction coulombienne avec les noyaux. Elle a été élaborée dans les années 1960 par Hohenberg et Kohn [1]. L'idée de Hohenberg et Kohn fut d'étendre le principe du cas idéal d'un gaz homogène d'électrons à tout système électronique .

Aujourd'hui, on préfère une formulation légèrement plus générale et plus rigoureuse due à Lévy [8]. Considérons un système de  $N_e$  électrons en interaction, soumis à un potentiel extérieur  $V_{ext}(\vec{r})$ , l'hamiltonien est alors

$$H_{el-el} = T + V_{el-el} + \sum_{i=1}^{N_e} V_{ext}(\vec{r}_i) \quad (2.19)$$

Où  $T$  et  $V_{el-el}$  sont respectivement les termes d'énergie cinétique et l'interaction entre électrons (en général coulombienne).

Pour des densités  $\rho(\vec{r})$  obtenues à partir d'une fonction d'onde antisymétrique  $\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e})$ , Lévy a défini la fonctionnelle

$$F[\rho] = \min_{\phi \rightarrow \rho} \langle \phi | T + V_{el-el} | \phi \rangle \quad (2.20)$$

Où le minimum cherché est pris sur tous les  $\phi$  qui donnent la densité  $\rho(\vec{r})$ .  $F[\rho]$  est universelle dans le sens où elle ne dépend ni d'un système spécifique ni du potentiel extérieur.

L'état fondamental (EF) peut être déterminé par l'énergie  $E_{EF}$ , la fonction d'onde  $\phi_{EF}$  et la densité  $\rho_{EF}$ . Ainsi les deux théorèmes de base de la DFT sont :

L'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ . Cette fonctionnelle peut s'écrire donc, sous la forme :

$$E[\rho] = \int d^3 \vec{r} V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + F[\rho] \geq E_{EF} \quad (2.21)$$

Pour un potentiel  $V_{ext}$  et un nombre d'électrons  $N_e$  donnés, le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental :

$$\int d^3 \vec{r} V_{ext}(\vec{r}) \rho_{EF}(\vec{r}) + F[\rho_{EF}] = E_{EF} \quad (2.22)$$

### 2.2.2 Equations de Kohn-Sham

Kohn et Sham (KS) [9] ont écrit l'énergie exacte de l'état fondamental d'un système en interaction dans un potentiel extérieur  $V_{ext}$  sous la forme d'une fonctionnelle dépendant seulement de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + \int d^3 \vec{r} V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + \int d^3 \vec{r} d^3 \vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.23)$$

Où les quatre termes du membre de droite de l'équation (2.23) signifient respectivement : l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons non-interagissants, l'énergie d'interaction avec le potentiel extérieur, l'énergie de répulsion électrostatique électrons – électrons, et le terme lié à l'échange (qui provient de la nécessité pour un système contenant des fermions d'avoir des fonctions d'ondes antisymétriques vis-à-vis de l'échange de n'importe quelle paire de fermions de même nature), la corrélation (i.e. le fait que statistiquement des électrons d'énergie quasi dégénérée puissent s'échanger et que dynamiquement les électrons peuvent « s'éviter » pour minimiser leur énergie).

Dans ce cas Kohn et Sham proposent de résoudre le système d'équations auto-cohérentes suivant qui permet de trouver la densité  $\rho(\vec{r})$  qui minimise l'énergie du système



$$\begin{cases} H_{KS} \varphi_i(\vec{r}) = \left[ -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i^{KS} \varphi_i(\vec{r}) \\ \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} f_i |\varphi_i(\vec{r})|^2 \end{cases} \quad (2.24)$$

$\varepsilon_i^{KS}$  et  $\varphi_i(\vec{r})$  étant respectivement les valeurs propres et les fonctions d'ondes propres monoélectroniques (dites de Kohn-Sham) à partir desquelles on détermine la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ ,  $V_{eff}$  est le potentiel efficace dans lequel se déplacent les particules.

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (2.25)$$

$$\text{Où l'on a posé } V_H(\vec{r}) = \int d^3 \vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \text{ et } V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\rho(\vec{r})} \quad (2.26)$$

En remplaçant dans l'équation (2.23), l'énergie cinétique et la densité électronique par celles trouvées en résolvant le système (2.23), on trouve l'énergie totale de l'état fondamental du système :

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^{N_e} \varepsilon_i - \int d^3 \vec{r} d^3 \vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \int d^3 \vec{r} V_{xc}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + E_{xc}[\rho] \quad (2.27)$$

On note que les transformations de Kohn-Sham sont des transformations exactes. Le problème de  $N_e$  électrons en interaction est remplacé par un problème de  $N_e$  électrons indépendants interagissant avec la densité électronique totale, ce qui simplifié considérablement les calculs.

Dans la formulation de Kohn-Sham, tous les termes de l'énergie, et leur potentiel associé, peuvent être évalués, sauf celui d'échange-corrélation, qui est source de problèmes.

Ce terme  $E_{xc}[\rho]$  n'est pas connu exactement même s'il apparaît comme un terme correctif.

Dans tous les cas, on doit recourir à diverses approximations dont nous allons parler ensuite.

## 2.2.3 Les approximations utilisées en DFT

### 2.2.3.1 L'approximation de la densité locale LDA

L'approximation de la densité locale (LDA, *local Density Approximation*) est, historiquement, l'une des plus judicieuses approximations proposées pour résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange corrélation. C'est une approximation assez radicale qu'il faut pour calculer  $E_{xc}[\rho]$ . Elle a été proposée par Kohn et Sham [9] pour le cas d'un gaz

d'électrons faiblement inhomogène, où la densité d'électrons (dans le schéma à une particule) varie peu de sa valeur dans le cas homogène. Dans cette approximation, la fonctionnelle peut s'écrire:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (2.28)$$

Où  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie d'échange-corrélation par particule dans un système d'électrons homogène de densité  $\rho(\vec{r})$ , d'autres paramétrisations de fonctionnelles d'échange-corrélation ont été développées par Wigner [6], Vosko-Wilk-Nussair [10], Perdew-Zunger [11], à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques variationnels (VQMC, *Variational Quantum Monte Carlo*) de Ceperley et Alder [12] sur le gaz d'électrons.

Les approximations de ce potentiel d'échange-corrélation sont cependant nettement meilleures si on fait usage des densités de spin, ce qui est la manière la plus aisée de tenir compte des règles de Hund. On obtient alors l'Approximation de la densité local de spin (LSDA, *Local Spin Density Approximation*) et la fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] \quad (2.29)$$

$$\text{Avec : } \rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow} \quad (2.30)$$

Où  $\rho_{\uparrow}$  et  $\rho_{\downarrow}$  désignent respectivement les densités d'électrons associées aux états de spin *up*( $\uparrow$ ) et *down*( $\downarrow$ ).

La plupart des paramétrisations de ces fonctionnelles LSDA ont été obtenues en calculant exactement l'énergie d'un gaz d'électrons infini pour différentes densités électroniques données [13], [14], [15]. Les formes analytiques de  $\varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]$  ne font pas appel à des paramètres externes empiriques dans la procédure de paramétrisation.

### 2.2.3.2 L'approximation du gradient généralisé GGA

La LSDA donne un bon résultat pour un système avec une densité lentement variable. Mais comme toute modélisation, la LSDA atteint ses limites lorsqu'il s'agit de traiter des systèmes dont la densité  $\rho(\vec{r})$  varie localement, à travers son gradient  $\nabla\rho(\vec{r})$ .

Les premières tentatives d'approximations consistaient à calculer systématiquement toutes les corrections des gradients de la forme  $|\nabla\rho(\vec{r})|$ ,  $|\nabla\rho(\vec{r})|^2$ ,  $\nabla^2\rho(\vec{r})$ , .... de la LDA.

Cette approche a été appelée l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA, *Generalized Gradient Approximation*) dans laquelle  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  dépend de manière générale comme une fonction de la densité d'électrons et également de sa variation local.  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  est donné par :

$$E_x^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} f_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \quad (2.31)$$

Où  $f_{xc}^{GGA}$  dépend en particulier de la GGA utilisée.

En pratique, les fonctionnelles GGA traitent séparément la partie échange et la partie corrélation. L'énergie d'échange qui est facile à calculer peut être écrite de la manière suivant :

$$E_x^{GGA}[\rho] = E_x^{LDA} - \sum d^3\vec{r} \rho_\sigma(\vec{r})^{4/3} F_x(x_\sigma) \quad (2.32)$$

$$\text{Avec :} \quad x_\sigma = \frac{|\nabla\rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{4/3}} \quad (2.33)$$

Pour le spin  $\sigma$ , le terme  $x_\sigma$  représente le gradient de densité réduit. La puissance 4/3 au dénominateur pour  $\rho_\sigma$  a été introduite pour lui donner un caractère sans dimension. En fait,  $\rho_\sigma$  peut être considéré comme une mesure de l'inhomogénéité du système.

Dans la fonctionnelle GGA de Perdew-wang 91 (PW 91) [16] l'énergie d'échange est décomposée en deux termes distincts :

$$E_x^{PW91}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \frac{1}{2} (E_{x,\uparrow}^{PW91}[2\rho_\uparrow] + E_{x,\downarrow}^{PW91}[2\rho_\downarrow]) \quad (2.34)$$

Car l'énergie d'échange ne concerné que les électrons de même spin. Chaque terme est calculé d'après l'équation (2.32) dans laquelle la fonctionnelle  $F_x(x_\sigma)$  est déterminée par l'expression suivante :

$$F_x(x_\sigma) = \frac{1 + 0.19646x_\sigma \sinh^{-1}(7.7956x_\sigma) + (0.2743 - 0.1508e^{-100x_\sigma^2})x_\sigma^2}{1 + 0.19645x_\sigma \sinh^{-1}(7.7956x_\sigma) + 0.004x_\sigma^4} \quad (2.35)$$

$$\text{Avec:} \quad x_\sigma = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{4/3}} \quad (2.36)$$

Ceci est raffinement par rapport à l'équation (2.33).

L'approximation PW91 qui corrige à la fois l'échange et la corrélation a montré ses performances pour les atomes, les molécules et les surfaces [17]. De nombreuses autres expressions pour les fonctionnelles GGA existent dans la littérature [18], [19]. Ces différentes

GGA diffèrent des unes des autres sur la façon de paramétrer les termes de la LDA et la méthode de construction de  $f_{xc}^{GGA}(\rho, \nabla\rho)$ . Elles dépendent aussi du choix des observables que L'on cherche à déterminer (structures électroniques, réactivité, structures de bande des systèmes périodiques). En physique, par exemple, la plus utilisée est celle proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof qu'on note généralement *PBE* [ [19]. En chimie on utilise celle développée par Becke en 1988 [20], qu'on note *BLYP* (qui est une combinaison de la fonctionnelle d'échange de Becke et une fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Parr (LYP) [21]. L'expression  $F_x(x_\sigma)$  de la correction *BLYP* est la suivante :

$$F_x(x_\sigma) = \frac{x_\sigma^2}{1 + 6\beta x_\sigma \sinh^{-1} x_\sigma} \quad (2.37)$$

Le paramètre  $\beta$  est déterminé de façon à reproduire dans la mesure du possible les énergies d'échanges exactes des gaze rares, calculées par la méthode de Hartree –Fock.

### 2.2.3.3 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [22], a été publiée par Tran et Blaha [23]. Il s'agit du potentiel mBJ « modified Becke Johnson Potentiel » (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans les dernière versions du code ab initio Wien2k.

Tran et Blaha [24] ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) [22] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c.-à-d. le potentiel effectif optimisé (PEO) « the optimized effective potentiel (OEP)». Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la GGA donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Blaha [23] ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses (à cause de leur grande auto-cohérence) telles que les fonctionnelles hybrides [24], [25], [26], [27] et la méthode GW [27], [28], [29]. Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha [23] a la forme suivante :

$$v_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cv_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (2.38)$$

L'indice  $\sigma$  est la notation de spin.  $\rho_\sigma(r)$  est la densité d'électrons :  $\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{n_\sigma} |\psi_{i,\sigma}(r)|^2$ , et le terme  $t_\sigma(r)$  est la densité d'énergie cinétique :  $t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} \nabla\psi_{i,\sigma}^* \nabla\psi_{i,\sigma}$  et le

potentiel de Becke-Roussel (BR) [30] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange.

$$v_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)} \left( 1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{x_\sigma(r)} \right) \quad (2.39)$$

Le terme  $x_\sigma$  dans l'équation (2.38) a été déterminé à partir de  $\rho_\sigma(r), \nabla\rho_\sigma(r), \nabla^2\rho_\sigma(r)$  et  $t_\sigma(r)$  ; tandis que le terme  $b_\sigma(r)$  a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_\sigma(r) = \left[ \frac{x_\sigma^3 e^{-x_\sigma}}{8\pi\rho_\sigma} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (2.40)$$

Le facteur  $c$  dans l'équation (2.38) représente la principale modification qui se trouve dans la formule de la fonctionnelle.

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.41)$$

$\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres ajustables ( $\alpha = -0.012$  (sans dimension) et ( $\beta = 1.023 \text{ bohr}^{\frac{1}{2}}$ ) et  $V_{cell}$  est le volume de la maille unitaire. Pour  $c=1$ , nous avons la reproduction du potentiel Beck et Johnson original.

$$v_{x,\sigma}^{BJ}(r) = v_{x,\sigma}^{BR}(r) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (2.42)$$

En variant  $c$  pour un matériau donné, il a été constaté que pour plusieurs solides, l'énergie de gap augmente d'une façon monotone par rapport à  $c$  [23]. Spécifiquement, pour les solides ayant des petits gaps,  $c_{opt}$  (la valeur de  $c$  qui mène à un accord parfait par rapport à l'expérience) s'étends de 1.1 à 1.3 alors que pour les solides d'un gap plus large,  $c_{opt}$  est plus grand (sa valeur varie de 1.4 à 1.7) [31]. En s'inspirant du principe des fonctionnelles hybrides écrantées (Screened Hybrid Functional, HSE) [32], Tran et Blaha [23] ont utilisé l'équation (2.39) pour ajuster la valeur de  $c$  par rapport à la valeur de  $c_{opt}$ . Donc, l'équation (2.39) est considérée comme étant une sorte du potentiel hybride dont la valeur du potentiel d'échange «exacte» est donnée par  $c$ .

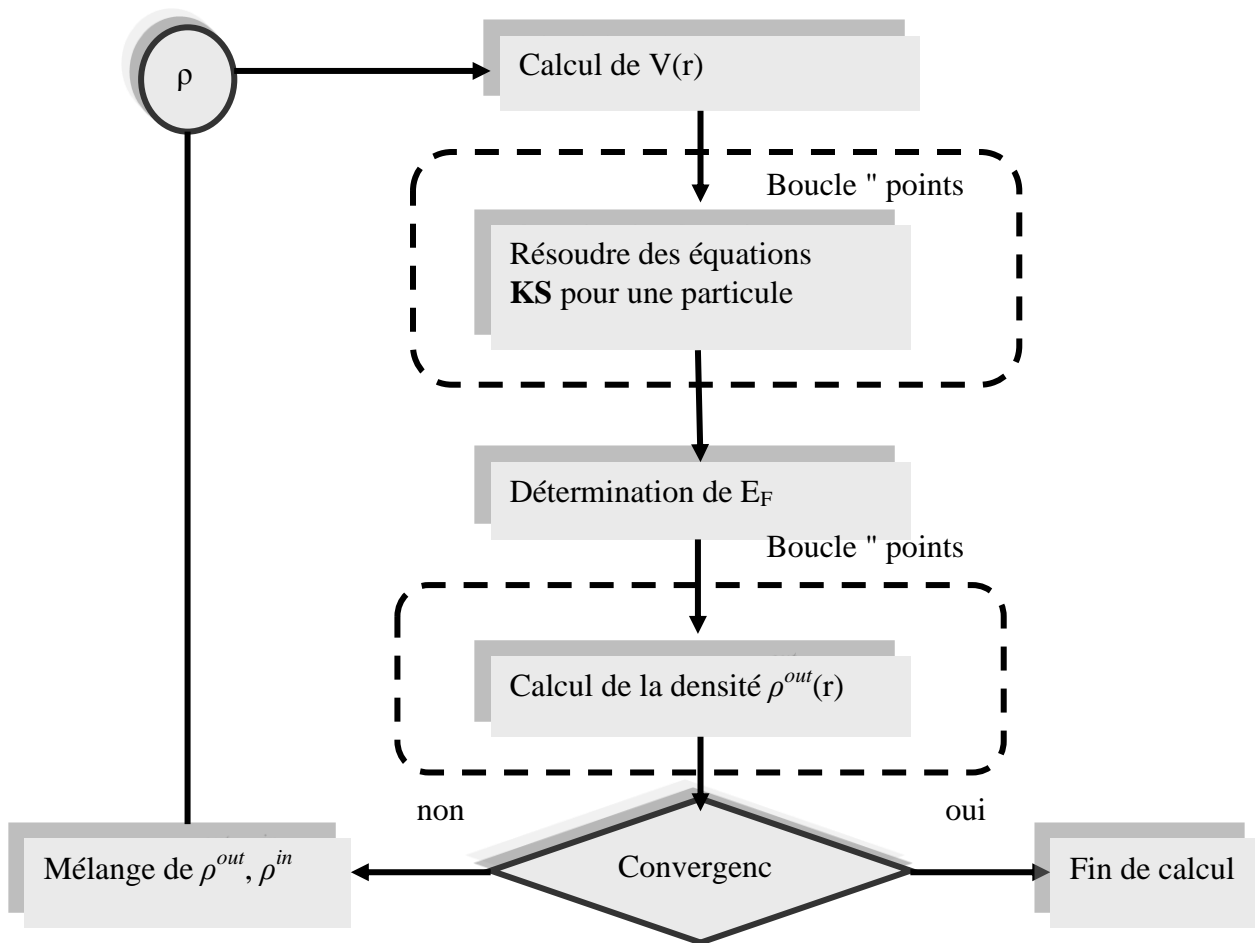
## **2.2.4 Le cycle auto-cohérent de la DFT**

Ce processus commence par une superposition de densités atomiques pour construire la densité cristalline initiale  $\rho_{int}(\vec{r})$ , cette densité est utilisée par la suite pour calculer le

potentiel  $V(\vec{r})$  qui est utilisé dans la résolution des équations de Kohn et Sham d'une seule particule et la détermination de l'énergie de Fermi. Après cette étape, une nouvelle densité de sortie est créée et testée suivant certaines conditions de convergence. Si cette densité obéit à ces conditions, on s'arrête, sinon on mixe les densités de sortie et d'entrée suivant l'équation (2.43) et le processus se répète jusqu'à la convergence.

$$\rho_{in}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \tag{2.43}$$

On peut présenter ce cycle par le schéma ci-après: (Figure 2.1)



**Figure 2.1** Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique DFT.

La résolution de l'équation de Schrödinger (2.1) pour un système (Ne+Nn) corps en interaction n'est pas le cas simple, cette équation reste trop complexe, donc il faut faire appel à quelque approches, parmi ces approches l'approximation de Born-Oppenheimer,

Hartree et Hartree-Fock. Malheureusement ces approches restent toujours assez approximatives.

C'est pourquoi Hohenberg-Khon [1] ont développé la méthode de la fonctionnelle de la densité DFT qui présente en effet l'avantage de prendre en considération la corrélation électronique directement au sien de son formalisme, et qui permet de déterminer à l'aide de seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système en interaction.

Mais la DFT permet de reformuler le problème pas de la résoudre, pour cela c'est l'approche de Kohn-Sham [9] qui s'est imposée, car le seul terme qu'elle laisse indéterminé est le plus petit de l'énergie total: le terme d'échange corrélation. Ce terme qui est traité ensuite par deux approximations très courantes l'approximation de la densité locale LDA [9], et l'approximation du gradient généralisé GGA [16].

En supposant connus les fonctionnelles d'échange et de corrélation, il est théoriquement possible de résoudre les équations de Kohn-Sham. Ce pendant une telle résolution est encore loin d'être évidente. Il va falloir donc recourir à des méthodes et des approches numériques parmi lesquelles on trouve LAPW [22].

### 2.3 La méthode des Onde planes Augmentées (FP-LAPW)

La méthode LAPW (*linearized Augmented Plane Wave*) développée par Andersen [22] constitue l'une des bases les plus précises pour le calcul des solides cristallins. Elle correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (*Augmented Plane Wave (APW)*), élaborée par Slater [23], [24].

Dans cette méthode de construction d'une base appropriée pour la description du réseau cristallin, l'espace réel est partagé en différentes régions selon la forme prise par le potentiel. Dans chacune de ces régions, une base de fonctions d'onde optimale est choisie.

Dans la méthode LAPW, le potentiel et la densité de charge sont développés en :

- Des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique.
- Des séries de Fourier dans la région interstitielle.

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{LM} V_{LM}(r) Y_{LM}(r) & r \in S \\ \sum_K V_K \exp(ikr) & r \in I \end{cases} \quad (2.44)$$

$r$  est pris à l'origine de la cellule unité.

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « full-potential LAPW ».

**2.3.1 La méthode APW**

L'élaboration de la méthode APW est basée sur l'observation de Slater que :

1. à proximité des noyaux, le potentiel et les fonctions d'onde sont similaires à ceux d'un atome ; ils varient fortement mais selon une symétrie sphérique ;
2. entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde sont tous deux plus lisses.

Par conséquent, l'espace peut être divisé en deux régions : (i) des sphères appelées « **Muffin-Tin** » englobant les atomes et (ii) une **région interstitielle** délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères (figure 2.2) dans lesquelles deux catégories appropriées de bases sont utilisées :

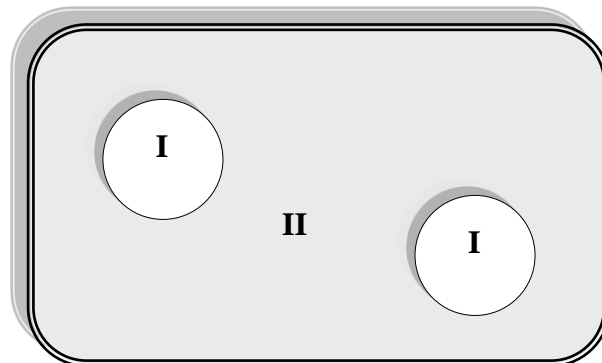
des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques « Muffin-Tin » (région I).

des ondes planes pour la région interstitielle (région II).

Soit :

$$\phi_{\vec{k}}^{\vec{r}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} & \text{pour } r > R_{\alpha} & (i.e. \vec{r} \in II) \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha} u_l^{\alpha}(r, E) Y_{lm}(\hat{r}) & \text{pour } r < R_{\alpha} & (i.e. \vec{r} \in I) \end{cases} \quad (2.45)$$

Où  $\Omega, u_l^{\alpha}(r, E), Y_{lm}(\hat{r}), A_{lm}^{\alpha}$ , et  $R_{\alpha}$  représentent respectivement le volume de la cellule unitaire de simulation, la fonction radiale, l'harmonique sphérique, les coefficients du développement en harmoniques sphériques et le rayon de la sphère « Muffin-Tin ». La base APW est une base dépendante de  $\vec{k}$ , comme l'est la base d'ondes planes.



**Figure 2.2** Partition de l'espace selon la méthode APW :  
 I : zone « Muffin-Tin », II : Zone interstitielle.



La fonction  $u_l^\alpha(r; E)$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale dans le cas d'un atome libre  $\alpha$  qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E_l \right\} r u_l^\alpha(r, E) = 0 \quad (2.46)$$

Dans laquelle  $V^\alpha(r)$  représente la composante sphérique du potentiel à l'intérieur de la sphère « Muffin-Tin » et  $E_l$  représente l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies selon cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur [22]. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère comme on peut le remarquer à partir de l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r u_1 u_2 = u_2 \frac{d^2 r u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 r u_2}{dr^2} \quad (2.47)$$

Dans laquelle  $u_1$  et  $u_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ .

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

les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant ;

les fonctions radiales sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique lorsque  $E_l$  est égale à une valeur propre.

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

$$A_{lm}^\alpha = \frac{4\pi a^l}{\Omega^{1/2} u_l^\alpha(R_\alpha)} \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} j_l(\vec{k} + \vec{K} | R_\alpha) Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{K}) \quad (2.48)$$

De ce fait, les coefficients  $A_{lm}^\alpha$  sont complètement déterminés par les coefficients  $C_{\vec{k}}$  et les paramètres  $E_l$  qui constituent les coefficients vibrationnels dans cette méthode.

Les fonctions individuelles, étiquetées par  $\vec{K}$ , deviennent ainsi des ondes planes ajustées à des fonctions radiales dans les sphères « Muffin-Tin » et correspondent de ce fait à des ondes planes augmentées (*Augmented Plane Waves*).

Dans cette méthode les fonctions APWs constituent des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères mais uniquement pour l'énergie  $E_l$ . Il leur manque ainsi une certaine flexibilité pour rendre compte des modifications de la fonction d'onde lorsque la

bande d'énergie dévie de cette valeur de référence. En conséquence, l'énergie  $E_l$  doit être égale à celle de la bande d'énergie d'indice  $\vec{K}$ . Cela signifie que les bandes d'énergie (pour un point  $k$  donné) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

### 2.3.2 la méthode FP-LAPW

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

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{u}_l(r) = ru_l(r) \quad (2.49)$$

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

$$\phi_{\vec{K}}^{\bar{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} & r > R_{\alpha} \quad \left( i.e. \vec{r} \in II \right) \\ \sum [A_{lm}^{\alpha} u_l(r) + B_{lm}^{\alpha} \dot{u}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \quad \left( i.e. \vec{r} \in I \right) \end{cases} \quad (2.50)$$

Où  $B_{lm}^{\alpha}$  sont les coefficients correspondant à la fonction  $\dot{u}_l$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}^{\alpha}$ . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si  $E_l$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire de  $u_l$  et  $\dot{u}_l$  reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Les potentiels non sphériques à l'intérieur de la sphère « Muffin-Tin » peuvent désormais être traités sans difficulté.

La précision d'une base d'onde plane est déterminée par  $K_{\max}$ . Il n'est pas incorrect d'utiliser ce même critère pour les méthode APW et LAPW mais il est plus précis, dans le cadre de ces formalismes, de considérer le produit  $R_{\alpha}^{\min} \cdot K_{\max}$  dans lequel  $R_{\alpha}^{\min}$  représente le plus petit rayon de MT.

La méthode LAPW a pour objectif d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$ . Pour de nombreux matériaux, cette condition peut être remplie en choisissant les valeurs d'énergie  $E_l$  au centre des bandes. Cependant, dans les matériaux caractérisés par des états de semi-cœur, intermédiaires entre un état de valence et un état de cœur, le choix d'une seule valeur d'énergie  $E_l$  peut s'avérer insuffisant. Dans ce cas de figure, la méthode LAPW+LO, établie par Singh [25] offre un meilleur traitement du problème comparativement à une résolution à partir de la méthode LAPW.

### 2.3.3 La méthode LAPW+LO

Une première façon de remédier à cette déficience de la méthode LAPW consiste à utiliser deux fenêtres d'énergie et à résoudre séparément les équations séculaires associées. Cependant, il existe, pour cette méthodologie, un risque de rencontrer des problèmes d'orthogonalité entre les fonctions propres des deux fenêtres.

Une seconde méthode, plus intéressante, appelée LAPW+LO [26], correspond à l'utilisation d'une troisième catégorie de fonctions de base. Ces fonctions sont des orbitales locales notées « LO » :

$$\phi_{\alpha',LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_{\alpha} \left( \text{i.e. } \vec{r} \in II \right) \\ (A_{lm}^{\alpha',LO} u_l^{\alpha'}(r, E_l) + B_{lm}^{\alpha',LO} \dot{u}_l^{\alpha'}(r, E_l) + C_{lm}^{\alpha',LO} u_l^{\alpha'}(r, E_{LO})) Y_{lm}(\hat{r}) & r < R_{\alpha} \left( \text{i.e. } \vec{r} \in I \right) \end{cases} \quad (2.51)$$

Cette méthodologie permet de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une fenêtre d'énergie unique. Une orbitale locale est définie pour un  $l$  et un  $m$  données et également pour un atome  $\alpha'$  donné. Le ' ' indique que tous les atomes dans la cellule unitaire sont considérés et non plus uniquement les atomes inéquivalents. Au-delà du traitement des états de semi-cœur, ces orbitales locales « LO » peuvent être également utilisées pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

### 2.3.4 La méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW concernait la dépendance de la base vis-à-vis de l'énergie. Cette dépendance a été éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, de sorte que les méthodes APW et LAPW+LO sont toutes deux caractérisées par une limitation importante. Sjustedt, Nordstrom et singh [27] ont récemment apporté une amélioration supplémentaire en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO.

Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) mais qui ne requiert malgré tout qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant maintenant  $u_l(r)$  pour une énergie  $E_l$  fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Etant donné qu'il a été démontré précédemment qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité vibrationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base «APW+ lo» est donc définie par l'association des fonctions suivantes :

des fonctions APWs pour un jeu d'énergies fixées,  $E_l^\alpha$  :

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} & r > R_\alpha & \left( \begin{array}{l} i.e. \vec{r} \in II \end{array} \right) \\ \sum_{l,m} A_{lm}^\alpha u_l^\alpha(r, E_l) Y_{lm}(\hat{r}) & r < R_\alpha & \left( \begin{array}{l} i.e. \vec{r} \in I \end{array} \right) \end{cases} \quad (2.52)$$

Des orbitales locales :

$$\phi_{\alpha',lo}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha & \left( \begin{array}{l} i.e. \vec{r} \in II \end{array} \right) \\ \left( A_{lm}^{\alpha',lo} u_l^{\alpha'}(r, E_l) + B_{lm}^{\alpha',lo} \dot{u}_l^{\alpha'}(r, E_l) \right) Y_{lm}(\hat{r}) & r < R_\alpha & \left( \begin{array}{l} i.e. \vec{r} \in I \end{array} \right) \end{cases} \quad (2.53)$$

Les orbitales locales ne sont plus notées « LO » comme dans le cadre de la méthode LAPW+LO mais « lo » de manière à les différencier. Les orbitales locales « lo » sont relativement similaires aux orbitales « LO » mais elles se distinguent de ces dernières par le fait que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  ne dépendent plus de  $\vec{k}$  et sont désormais déterminés par la condition que ces orbitales « lo » sont nulles en limite de sphère et normalisées. Ainsi, les

orbitales APW et les orbitales « lo » sont toutes deux continues en limite de sphère tandis que leurs dérivées premières sont discontinues.

Cette base donne des résultats aussi satisfaisants que la méthode LAPW+LO tout en permettant de réduire le produit  $R_{\alpha}^{\min} \cdot K_{\max}$  d'une valeur environ égale à un. Cela correspond à une diminution de la taille de base d'environ 50% qui permet d'abaisser le temps de calcul d'un ordre de grandeur comparativement à la méthode LAPW+LO.

## 2.4 Le code Wien2k

Une application réussite de la méthode FP-APW+lo est le code WIEN 2K, un code développé par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [2]. Wien2k consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le SHELL SCRIPT.

## 2.5 Définition des programmes

L'usage des différents programmes est utilisé dans la Figure 2.3.

**NN** : C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

**SYMMETRY** : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion  $l_m$  pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

**KGEN** : Il génère une maille  $k$  dans la zone de Brouillon.

**DSTART** : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART. Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

**LAPW0** : Ce programme utilise la densité d'électron pour calculer le potentiel

$$V_{coul} = V_{Ne} + V_{ee}, V_{xc} \text{ et } V_{total} = V_{coul} + V_{xc}.$$

**LAPW1** : Dans ce programme, la matrice  $H$  de l'hamiltonien de Kohn et Sham et la matrice de chevauchement  $S$  sont construits, les valeurs propres et les vecteurs propres sont aussi obtenus (dans des fenêtres prédéfinies).

**LAPW2** : Ce programme Calcule les valeurs et les vecteurs propres (solution de l'équation de Kohn et Sham ) trouvées par LAPW1, et les utilisent pour calculer l'énergie de Fermi et le

développement de la densité du spin. Ceci est fait pour chaque état occupé et à chaque point  $k$  dans la zone de Brillouin. A partir de ces développements, les charges correspondantes (partielles) sont obtenues par intégration.

**LCORE :** Il est utilisé dans la résolution des états du cœur de la partie sphérique du potentiel total.

**MIXER :** Dans ce programme, les densités d'électron (d'entrée et sortie) sont combinée et mixées.

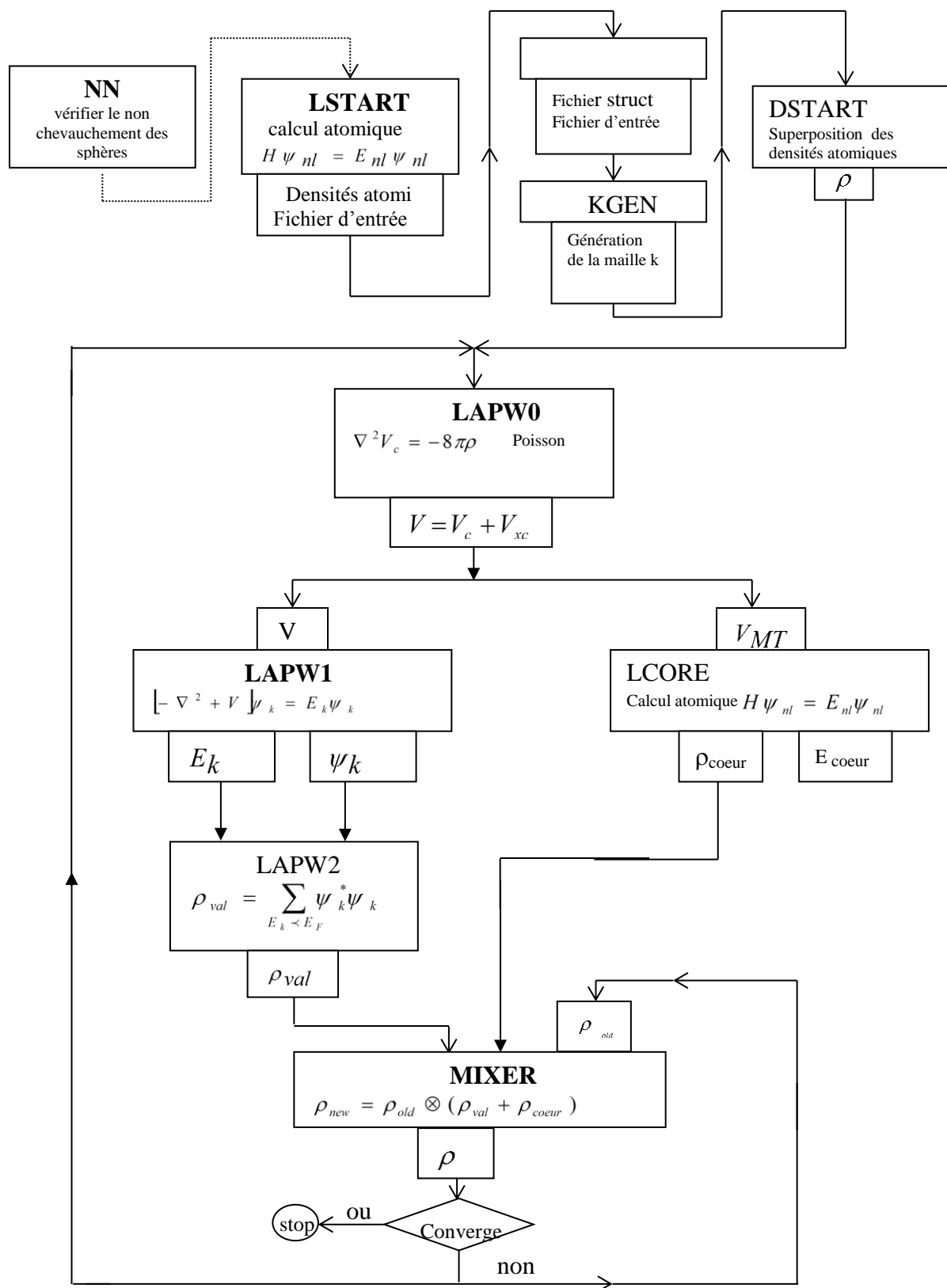


Figure 2.3 Organigramme du code Wien2k [2].

## 2.6 Références

- [1] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev. B*, Vols. %1 sur %2136, , p. 867 , 1964.
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz, Vienna University of Technology Austria, 2001.
- [3] M. Born et J. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, vol. 87, p. 457 , 1927.
- [4] D. Hartree, *Proc. Cambridge. Philos. Soc.*, vol. 24, p. 328 , 1928.
- [5] V. Fock, *Z. Phys.*, , vol. 15, p. 126 , 1930.
- [6] E. Wigner, *Trans. Faraday Soc.*, vol. 34, p. 678, 1938.
- [7] J. Slater, *Phys. Rev.*, vol. 81, p. 385, 1951.
- [8] M. Lévy, *Phys. Rev. A* , vol. 26, p. 1200 , 1982.
- [9] W. Kohn et L. Sham, *Phys. Rev.* , vol. 140, p. 1133, 1965.
- [10] S. Vosko, L. Wilk et M. Nussair, *Can. J. Phys.* , vol. 58, p. 1200 , 1980.
- [11] J. Perdew et A. Zunger, *Phys. Rev. B* , vol. 23, p. 5048 , 1981.
- [12] D. Ceperley et B. Alder, *Phys. Rev. Lett.* , vol. 45, p. 566, 1980.
- [13] U. Von Barth et L. Hedin, *J. Phys. C* , vol. 5, p. 1629 , 1972.
- [14] O. Gunnarson et B. Lundqvist, *Phys. Rev. B* , vol. 13, p. 4274 , 1976.
- [15] J. P. Perdew et Y. Wang, *Phys. Rev. B* , vol. 45, p. 13244 , 1993.
- [16] J. Perdew, In electronic structure of solids, Berlin: Academic verlag, 1991.
- [17] J. Perdew, J. Chevary, S. Vosko, K. Jackson, M. Perderson, D. Singh et C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* , vol. 46, p. 6671, 1992.
- [18] J. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* , vol. 77, p. 3865 , 1996.
- [19] J. Perdew, K. Burke et a. M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* , vol. 78, p. 1396 , 1997.
- [20] A. Becke, *Phys. Rev. A* , vol. 38, p. 3098, 1988.
- [21] C. Lee, W. Yang et a. R. Parr, *Phys. Rev. B* , vol. 37, p. 785 , 1988.
- [22] A. D. Becke et E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* , vol. 124, p. 014104 , 2006.
- [23] F. Tran et P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* , vol. 102, p. 226401, 2009.
- [24] F. Tran et al, *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 19, p. 196208, 2007.



- [25] J. Heyd et al., *J. Chem. Phys.* , vol. 123, p. 174101, 2005.
- [26] J. Paier et al., *J. Chem. Phys.* , vol. 124, p. 154709 , 2006.
- [27] J. Paier et al., *Physica Status Solidi (b)*, vol. 248 , p. 761–1019 , 2011.
- [28] V. Faleev et al., *Phys. Rev. Lett.* , vol. 93, p. 126406, 2004.
- [29] W. Aulbur, L. Jonsson et W. J.W., *Solid State Physics* , vol. 54 , pp. 1-218, 2000.
- [30] A. D. Becke et M. R. Roussel, *Phys. Rev. A* , vol. 39, p. 3761, 1989.
- [31] M. Shishkin et al., *Phys. Rev. Lett.* , vol. 99, p. 246403, 2007.
- [32] K. e. al., *J. Chem. Phys.*, vol. 129, p. 124103, 2008.
- [33] O. Andersen, *phys. Rev., B*, vol. 12, p. 3060, 1975)..
- [34] J. Slater, «,» *Adv. Quantum Chem.*, vol. 1, p. 35, 1964.
- [35] J. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol. 2, Chap. 8, 1965.
- [36] J. W. Martin, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, vol. 8, pp. 2837-2857 , 1975.
- [37] D. Singh, *Phys. Rev., B*, vol. 43, p. 6388, 1991.
- [38] E. Sjöstedt, L. Nordström et D. Singh, *Solid State Commun.*, vol. 114, p. 15 , 2000.

# **Chapitre 3 : Résultats et Discussion**

## Introduction

Dans un solide cristallisé, l'environnement atomique ou bien la symétrie du polyèdre conditionne les propriétés électroniques et optiques. Ainsi, la substitution de l'oxygène bivalent par l'azote trivalent dans les oxydes, et l'arrangement des atomes d'azote dans l'octaèdre des oxynitrides pérovskites va permettre de modifier la liaison chimique et les propriétés électroniques et optiques des oxynitrides.

Au cours de ce chapitre, nous nous attacherons dans un premier temps à décrire la structure cristalline (l'évolution des paramètres de maille) des oxynitrides pérovskites  $ATaO_2N$  ( $A=Ca, Sr$  et  $Ba$ ) et leurs parents oxydes de type pyrochlore et wébérite  $A_2Ta_2O_7$  ( $A=Ca, Sr$  et  $Ba$ ), tout en mettant en évidence les longueurs de liaison métal-oxygène/azote de ces composés. Les propriétés électroniques et optiques seront également traitées pour chaque composé.

Dans cette partie nous avons besoin d'un calcul très précis pour déterminer les propriétés structurales. Ces dernières sont essentielles pour accéder à la détermination des propriétés électroniques et optiques, car elles sont considérées comme la première étape dans un calcul ab-initio pour avoir plus d'informations sur les composés étudiés.

Pour les oxydes, nous avons choisi deux réseaux de bravais :

- la structure cubique pyrochlore ayant l'espace de groupe (Fd-3m).
- la structure orthorhombique wébérite avec l'espace de groupe (Cmcm).

Ainsi que pour les oxynitrides, nous avons choisi deux réseaux de bravais :

- la structure tétragonale pérovskite avec les espaces de groupe (P4mm, I4/mmm et I4/mcm).
- la structure orthorhombique pérovskite avec les espaces de groupe (Pmma et Pnma).

L'ensemble de ces études est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour le calcul des paramètres de maille de ces deux composés, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof pour les solides PBEsol. Tandis que l'approximation TB-mBJ (Tran-Blaha de Becke-Johnson modifiée) [1] est utilisée pour le calcul des propriétés électroniques et optiques de ces composés. Tous les résultats obtenus par nos calculs sont présentés et comparés aux valeurs expérimentales et avec les résultats d'autres travaux trouvés dans la littérature.

### 3.1 Paramètres de calcul

Pour la détermination des propriétés physiques des oxydes et des oxynitrides, nous avons utilisé la version 2014 du code Wien2k [2], dans laquelle est implémentée la méthode des ondes planes augmentées totalement linéarisée (FP-LAPW). Le traitement du potentiel d'échange et de corrélation se fait par l'approximation PBEsol [3] et par l'approximation TB-mBJ [1]. Les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés sous forme de combinaisons harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est à dire dans des sphères atomiques avec un rayon de coupure  $L_{\max} = 10$ , et par des coefficients de Fourier dans les régions interstitielles avec un rayon de coupure  $R_{\text{mt}} \times K_{\max} = 7$  pour les différentes structures.

Du fait que l'énergie totale dépend du nombre de points  $k$  dans la zone de Brillouin irréductible (IBZW), nous avons utilisé la technique des points spéciaux de Monkhorst et Pack en développant le calcul avec  $27 \times 27 \times 27$   $k$ -points pour les différentes structures. Pour éviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin) et s'assurer de l'intégration de la majorité des électrons du cœur dans la sphère (Muffin-tin), nous devons faire le bon choix des rayons de Muffin-tin ( $R_{\text{mt}}$ ) des atomes pour chaque structure de ces composés (Tableau 3.1-3.2). Les cycles auto-cohérents s'achèvent une fois que l'énergie totale atteint une convergence de  $10^{-5}$  Ry/atome.

Composés	$\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7(\text{Fd-3m})$		$\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7(\text{Cmcm})$		$\text{Ba}_2\text{Ta}_2\text{O}_7(\text{Cmcm})$	
	Atome	$R_{\text{mt}}(\text{u.a})$	Atome	$R_{\text{mt}}(\text{u.a})$	Atome	$R_{\text{mt}}(\text{u.a})$
	Ca	2.04	Sr	2.24	Ba	2.32
	Ta	1.88	Ta	1.78	Ta	1.76
	O	1.67	O	1.58	O	1.56

**Tableau 3.1** Les Rayons muffin-tin des oxydes  $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  et  $\text{Ba}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ .

Structures		P4mm	I4/mmm	Pnma
CaTaO <sub>2</sub> N	Atome	R <sub>mt</sub> (u.a)		
	Ca	2.50	2.50	2.50
	Ta	1.84	1.91	1.87
	O	1.71	1.69	1.71
	N	1.63	1.69	1.66

**Tableau 3.2.** Les rayons muffin-tin de l'oxynitride pérovskites CaTaO<sub>2</sub>N dans les trois structures P4mm, I4/mmm et Pnma.

Structures		P4mm	I4/mcm	Pmma
SrTaO <sub>2</sub> N	Atome	R <sub>mt</sub> (u.a)		
	Sr	2.50	2.50	2.47
	Ta	1.86	1.93	1.93
	O	1.68	1.66	1.66
	N	1.52	1.62	1.58

**Tableau 3.3** Les rayons muffin-tin de l'oxynitride pérovskites SrTaO<sub>2</sub>N dans les trois structures P4mm, I4/mcm et Pmma.

Structures		P4mm	I4/mmm	Pmma
BaTaO <sub>2</sub> N	Atome	R <sub>mt</sub> (u.a)		
	Ba	2.50	2.50	2.50
	Ta	1.87	1.93	1.87
	O	1.71	1.71	1.71
	N	1.66	1.72	1.66

**Tableau 3.4** Les rayons muffin-tin de l'oxynitride pérovskites BaTaO<sub>2</sub>N dans les trois structures P4mm, I4/mmm et Pmma.

### 3.2 Les propriétés structurales

Nous nous intéressons à décrire l'état fondamental des oxydes Ca<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Ba<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et leurs oxynitrides CaTaO<sub>2</sub>N, SrTaO<sub>2</sub>N et BaTaO<sub>2</sub>N dans différentes structures.

Nous commençons donc par chercher les paramètres de maille théoriques. L'application de la méthode de l'énergie totale nous permet de déterminer les propriétés de l'équilibre statique (les paramètres de maille  $a_0$ ,  $b_0$  et  $c_0$ , le module de compressibilité  $B$  et l'énergie totale d'équilibre  $E_0$ ). Pour ces derniers, nous avons effectué un calcul de l'énergie totale  $E_{\text{tot}}$  pour plusieurs paramètres de maille au voisinage du paramètre de maille expérimental ou théorique, et cela en utilisant l'approximation PBEsol [3].

Les états d'énergie fondamentale calculée sont tracés en fonction des volumes pour chaque structure d'oxydes et oxynitrides pérovskite. Ces derniers sont représentés sur les Figure 3.4-3.9. Les valeurs des paramètres de maille et du module de compressibilité à l'équilibre sont obtenues par l'ajustement des courbes des énergies en fonction du volume à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [4]. Nos résultats sont comparés aux résultats théoriques et expérimentaux notés dans les

Tableau 3.7-3.6.

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (3.1)$$

$$B = \left( V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{V_0} \quad (3.2)$$

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (3.3)$$

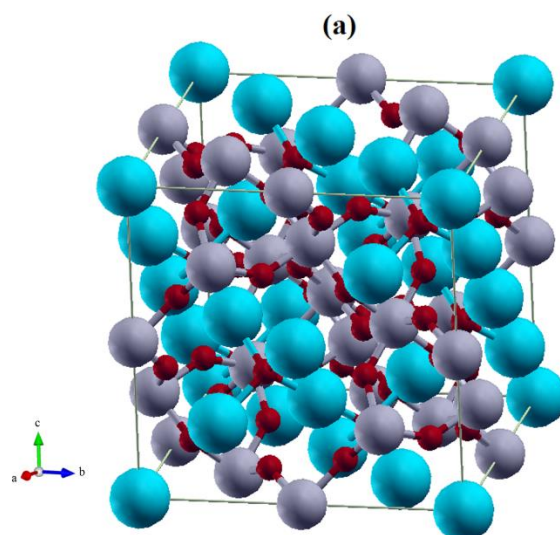
Où

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

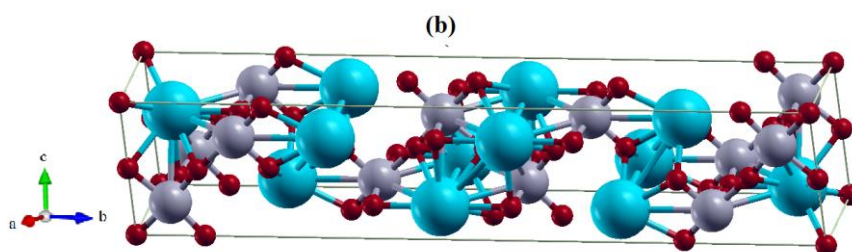
$B$  : le module de compressibilité qui est déterminé par la courbure de la courbe de l'équation (3.1) selon l'équation (3.2).

$B'$  : la dérivée du module de compressibilité qui est déterminée par l'équation (3.3).

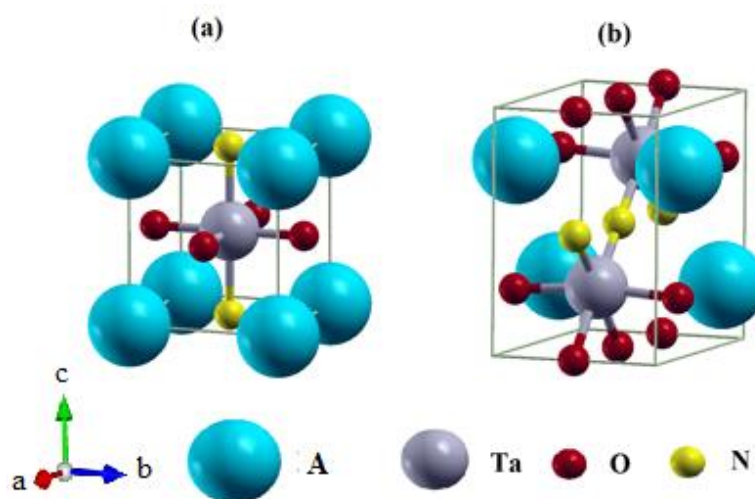
$V_0$  : le volume de l'état fondamental correspondant aux paramètres de maille à l'état fondamental.



**Figure 3.1** Représentation structurale du  $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  dans la structure cubique  $\text{Fd-3m}$ .



**Figure 3.2** Représentation structurale du  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  et du  $\text{Ba}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  dans la structure orthorhombique  $\text{Cmc21}$ .



**Figure 3.3** Représentation structurale des oxynitrides pérovskites  $\text{ATaO}_2\text{N}$  ( $\text{A}=\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$  et  $\text{Ba}$ ) dans les deux arrangements trans (a) et cis (b).

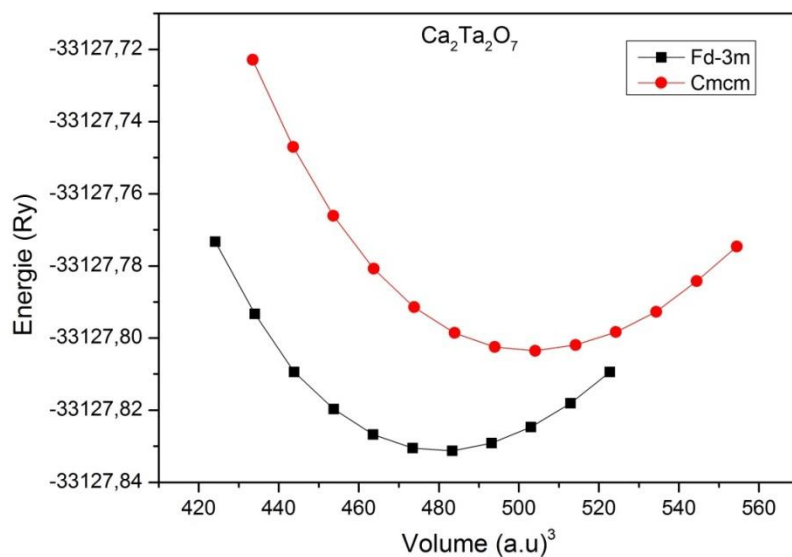
Pour bien déterminer la stabilité de chaque structure, nous avons relaxé la structure optimisée en déplaçant les atomes pour réduire encore l'énergie du système. Ensuite, nous avons déterminé le rapport (c/a) pour la structure tétragonale, et le rapport (b/a) et (c/a) pour la structure orthorhombique comme suit :

Pour la structure tétragonale, le rapport (c/a) est initialement fixé à la valeur idéale alors que l'énergie totale est calculée pour les différents volumes. Après, le volume  $V_0$  est fixé à une énergie minimum tandis que l'énergie totale est calculée pour différents rapports (c/a) pour trouver le minimum d'énergie. Cette procédure est répétée jusqu'à ce que nous ayons trouvé le changement de rapport (c/a), réduit au moins à 1%. Le même processus est effectué pour calculer les deux rapports (c/a) et (b/a) pour la structure orthorhombique.

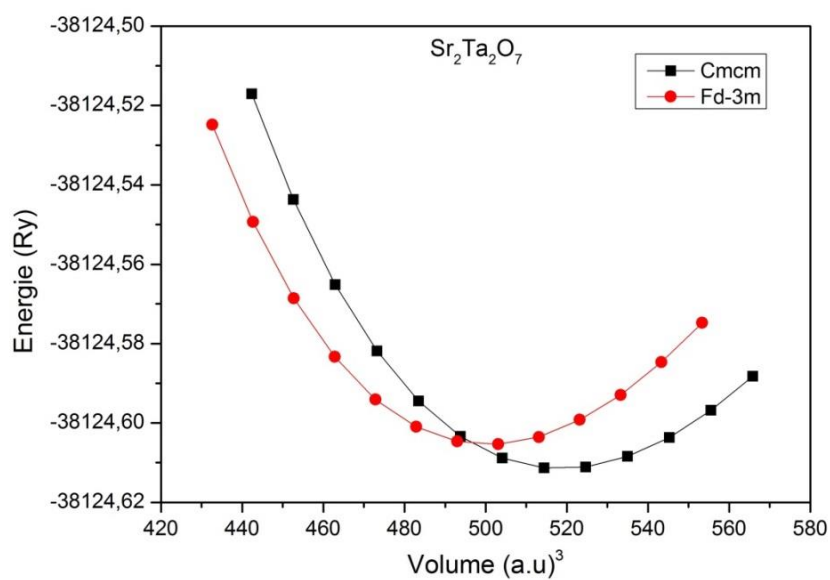
Le calcul de l'énergie totale en fonction du volume des trois oxydes  $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  et  $\text{Ba}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  dans leurs structures est affichés dans les Figure 3.4-3.6. Nous constatons que le calcul PBEsol donne des paramètres de maille en bon accord avec les données expérimentales disponibles : l'erreur par rapport à l'expérimental est négligeable entre 0.5~2.3% (Tableau 3.5-Tableau 3.9).

Le calcul de l'énergie totale en fonction du volume des oxynitrides pérovskite  $\text{CaTaO}_2\text{N}$ ,  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  et  $\text{BaTaO}_2\text{N}$  dans différentes structures sont affichés dans les Figure 3.7-3.9. Le calcul PBEsol présente un bon paramètre de maille de ces trois composés par rapport aux résultats expérimentaux [5]. Pour les deux composés  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  et  $\text{BaTaO}_2\text{N}$ , l'arrangement de l'atome d'azote prédit la structure Pmma (cis) la plus stable en accord également avec les données expérimentales [5]. Tandis que, la structure Pnma(trans) du composé  $\text{CaTaO}_2\text{N}$  est prédite la plus stable. Les positions atomiques des composés étudiés sont listées dans les Tableau 3.10-Tableau 3.21.





**Figure 3.4** Variation de l'énergie totale en fonction du volume du Ca<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> dans les deux structures Fd-3m et Cmc.



**Figure 3.5** Variation de l'énergie totale en fonction du volume du Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> dans les deux structures Fd-3m et Cmc.

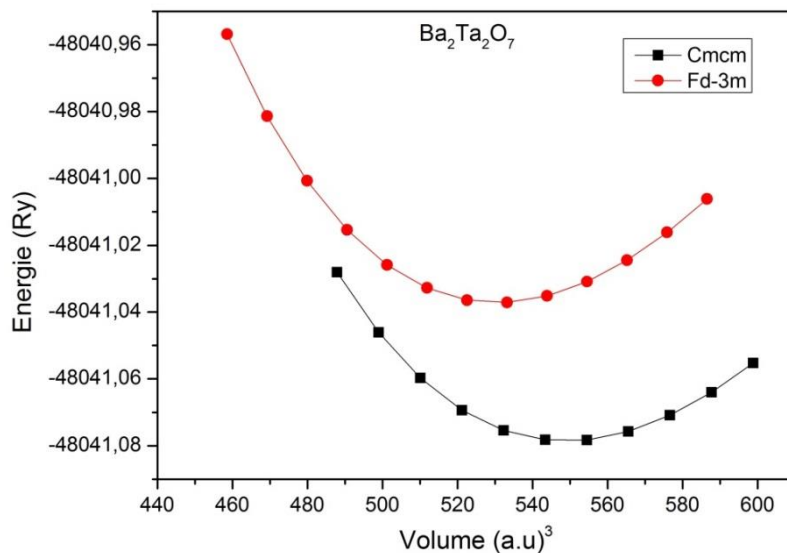


Figure 3.6 Variation de l'énergie totale en fonction du volume du Ba<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> dans les deux structures Fd-3m et Cmcm.

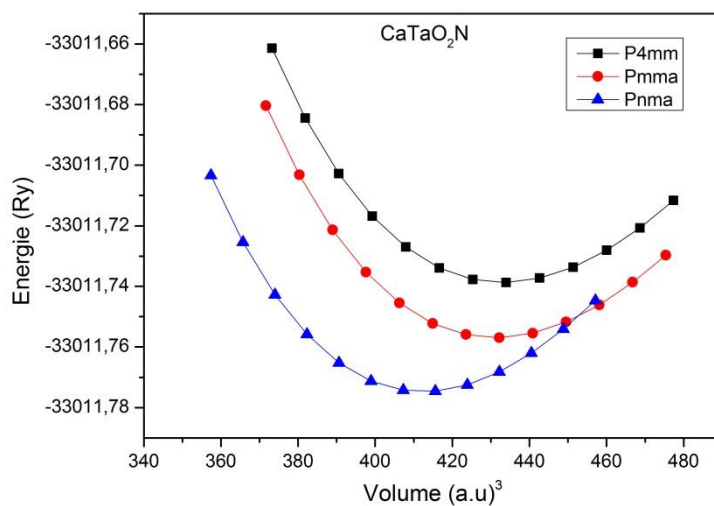


Figure 3.7 Variation de l'énergie totale en fonction du volume du CaTaO<sub>2</sub>N dans les trois structures P4mm, Pmma et Pnma.

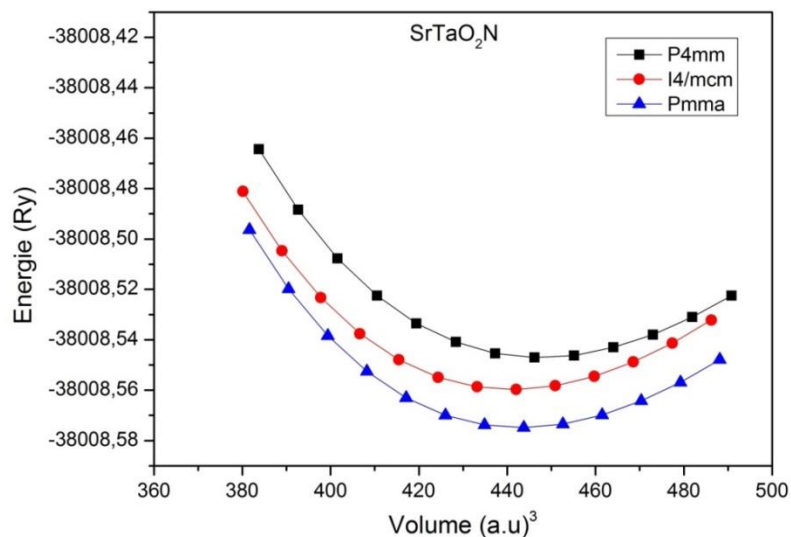


Figure 3.8 Variation de l'énergie totale en fonction du volume du SrTaO<sub>2</sub>N dans les trois structures P4mm, I4/mcm et Pmma.

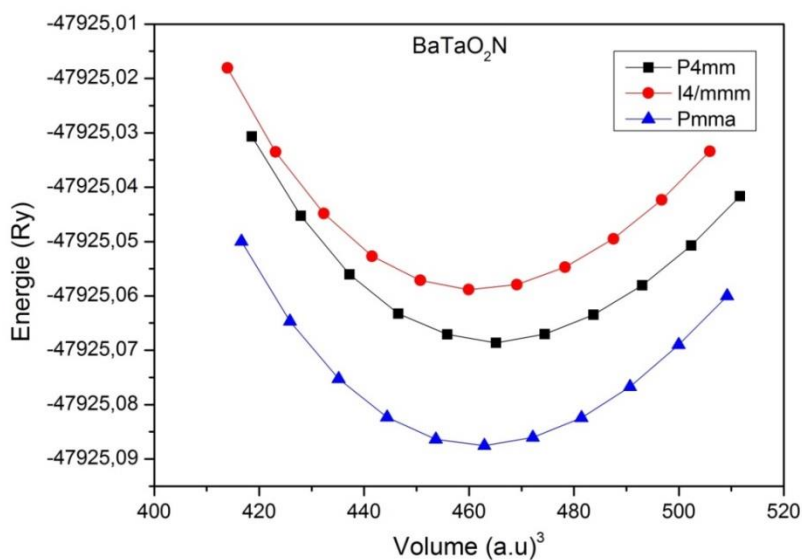


Figure 3.9 Variation de l'énergie totale en fonction du volume du BaTaO<sub>2</sub>N dans les trois structures P4mm, I4/mmm et Pmma.

Structures	Ca <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (Fd-3m)		Sr <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (Cmcm)		Ba <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (Cmcm)
	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.
a (Å)	10.47	10.24 [6]	3.95	3.98 [7], 3.94 [8]	4.03
b (Å)			27.36	27.16 [7], 27.20 [8]	27.61
c (Å)			5.69	5.70 [7], 5.69 [8]	5.85
V <sub>0</sub> (Å <sup>3</sup> )	71.73		76.87		81.34
B (GPa)	200		186		177

**Tableau 3.5** Les résultats théoriques et expérimentaux des paramètres de maille, le volume d'équilibre et le module de compressibilité des trois oxydes Ca<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et Ba<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Structures	CaTaO <sub>2</sub> N (Pnma)		SrTaO <sub>2</sub> N (Pmma)		BaTaO <sub>2</sub> N (Pmma)	
	Cal.	Exp. [9]	Cal.	Theo. [11]	Cal.	Exp. [5]
a (Å)	5.62	5.62	5.27	5.82	5.78	5.79
b (Å)	7.90	7.90	4.01	4.01	4.06	4.14
c (Å)	5.55	5.55	5.74	5.78	5.82	5.79
V <sub>0</sub> (Å <sup>3</sup> )	61.60	61.60	65.68		95.79	
B (GPa)	211		206		202	

**Tableau 3.6** Les résultats théoriques et expérimentaux des paramètres de maille, le volume d'équilibre et le module de compressibilité des trois oxynitrides pérovskites CaTaO<sub>2</sub>N, SrTaO<sub>2</sub>N et BaTaO<sub>2</sub>N.

Structures	P4mm(trans)	Pmma (cis)
	Cal.	Cal.
a (Å)	3.37	5.67
b (Å)		3.97
c (Å)	4.09	5.69
V <sub>0</sub> (Å <sup>3</sup> )	62.37	64.0
B (GPa)	210	211

**Tableau 3.7** Résultats théoriques et expérimentaux des paramètres de maille, le volume d'équilibre et le module de compressibilité des deux structures P4mm et Pmma du CaTaO<sub>2</sub>N.

Structures	P4mm(trans)		I4/mcm	
	Cal.	Theo. [11]	Cal.	Exp. [10]
a (Å)	4.05	4.01	5.61	5.70
b (Å)				
c (Å)	4.17	4.30	8.16	8.05
$V_0$ (Å <sup>3</sup> )	68.40		64.20	
$B_0$ (GPa)	186		212	

**Tableau 3.8** Résultats théoriques et expérimentaux des paramètres de maille, le volume d'équilibre et le module de compressibilité des deux structures P4mm et Pmma du SrTaO<sub>2</sub>N.

Structures	P4mm(trans)		I4/mmm(trans)	
	Cal.	Exp. [5]	Cal.	Exp. [5]
a (Å)	4.06	4.10	5.78	5.81
b (Å)				
c (Å)	4.18	4.13	8.19	8.23
$V_0$ (Å <sup>3</sup> )	96.70		95.62	
$B_0$ (GPa)	199		203	

**Tableau 3.9** Résultats théoriques et expérimentaux des paramètres de maille, le volume d'équilibre et le module de compressibilité des deux structures P4mm et I4/mmm du BaTaO<sub>2</sub>N.

Composés	Atome	Site	Ca <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (Fd-3m)		
			X	Y	Z
	Ca	16d	0.0	0.25	0.25
	Ta	16c	0.5	0.25	0.25
	O(1)	8f	0.375	0.375	0.1831
	O(2)	8b	0.875	0.375	0.375

**Tableau 3.10** Les positions atomiques de l'oxyde pyrochlore Ca<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> dans la structure Fd-3m.

Composés	Atome	Site	Sr <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (Cmcm)		
			X	Y	Z
	Sr(1)	4d	0.0	0.7854	0.25
	Sr(2)	4e	0.0	0.9466	0.75
	Ta(1)	4f	0.0	0.3409	0.75
	Ta(2)	4g	0.0	0.4453	0.25
	O(1)	4a	0.0	0.50	0.5
	O(2)	4b	0.0	0.0470	0.75
	O(3)	4c	0.0	0.4010	0.5076
	O(4)	16h	0.0	0.8509	0.75

**Tableau 3.11** Les positions atomiques de l'oxyde wébérite Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> dans la structure Cmcm.

Composés	Atome	Site	Ba <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		
			X	Y	Z
	Ba(1)	4d	0.0	0.7920	0.75
	Ba(2)	4e	0.0	0.9472	0.25
	Ta(1)	4f	0.0	0.6591	0.75
	Ta(2)	4g	0.0	0.5555	0.25
	O(1)	4a	0.0	0.50	0.0
	O(2)	4b	0.0	0.5999	0.0014
	O(3)	4c	0.0	0.9506	0.75
	O(4)	16h	0.0	0.8491	0.25

**Tableau 3.12** Les positions atomiques de l'oxyde wébérite Ba<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> dans la structure Cmcm.

Structures	Atome	Site	X	Y	Z
<b>CaTaO<sub>2</sub>N(Pnma)</b>	Ca	4c	0.0307	0.75	0.9969
	Ta	4b	0.5	0.5	0.0
	O	8d	0.29	0.5409	0.7079
	N	4c	0.4824	0.75	0.0764

**Tableau 3.13** Les positions atomiques de l'oxynitride pérovskite CaTaO<sub>2</sub>N dans la structure Pnma.

Structures	Atome	Site	X	Y	Z
<b>SrTaO<sub>2</sub>N(I4/mcm)</b>	Sr	4(b)	0.0	0.5	0.25
	Ta	4(c)	0.0	0.0	0.0
	O	8(h)	0.2054	0.2946	0.0
	N	4(a)	0.0	0.0	0.25

**Tableau 3.14** Les positions atomiques de l'oxynitride pérovskite SrTaO<sub>2</sub>N dans la structure I4/mcm.

Structures	Atome	Site	X	Y	Z
<b>BaTaO<sub>2</sub>N(Pmma)</b>	Ba	2(e)	0.25	0.0	0.2404
	Ta	2(f)	0.75	0.5	0.2681
	O(1)	2(b)	0.5	0.5	0.0
	O(2)	2(e)	0.75	0.0	0.2416
	N	2(d)	0.5	0.5	0.5

**Tableau 3.15** Les positions atomiques de l'oxynitride pérovskite BaTaO<sub>2</sub>N dans la structure Pmma.

Structures	Atome	Site	X	Y	Z
<b>CaTaO<sub>2</sub>N(P4mm)</b>	Ca	1(a)	0.0	0.0	0.0002
	Ta	1(b)	0.5	0.5	0.4809
	O	2(c)	0.5	0.0	0.5223
	N	1(b)	0.5	0.5	0.0280

**Tableau 3.16** Les positions atomiques de l'oxynitrate pérovskite CaTaO<sub>2</sub>N dans la structure P4mm.

Structures	Atome	Site	X	Y	Z
<b>CaTaO<sub>2</sub>N(Pmma)</b>	Ca	2(e)	0.25	0.0	0.2404
	Ta	2(f)	0.75	0.50	0.2681
	O(1)	2(b)	0.50	0.50	0.0
	O(2)	2(e)	0.75	0.0	0.2416
	N	2(d)	0.5	0.5	0.5

**Tableau 3.17** Les positions atomiques de l'oxynitrate pérovskite CaTaO<sub>2</sub>N dans la structure Pmma.

Structures	Atome	Site	X	Y	Z
<b>SrTaO<sub>2</sub>N(P4mm)</b>	Sr	1(a)	0.0	0.0	0.0002
	Ta	1(b)	0.5	0.5	0.4809
	O	2(c)	0.5	0.0	0.5223
	N	1(b)	0.5	0.5	0.0280

**Tableau 3.18** Les positions atomiques de l'oxynitrate pérovskite SrTaO<sub>2</sub>N dans la structure P4mm.



Structures	Atome	Site	X	Y	Z
<b>SrTaO<sub>2</sub>N(Pmma)</b>	Sr	2(e)	0.25	0.0	0.2404
	Ta	2(f)	0.75	0.5	0.2681
	O(1)	2(b)	0.5	0.5	0.0
	O(2)	2(e)	0.75	0.0	0.2416
	N	2(d)	0.5	0.5	0.5

**Tableau 3.19** Les positions atomiques de l'oxynitride pérovskite SrTaO<sub>2</sub>N dans la structure Pmma.

Structures	Atome	Site	X	Y	Z
<b>BaTaO<sub>2</sub>N(P4mm)</b>	Ba	1(a)	0.0	0.0	0.0002
	Ta	1(b)	0.5	0.5	0.4809
	O	2(c)	0.5	0.0	0.5223
	N	1(b)	0.5	0.5	0.0280

**Tableau 3.20** Les positions atomiques de l'oxynitride pérovskite BaTaO<sub>2</sub>N dans la structure P4mm.

Structures	Atome	Site	X	Y	Z
<b>BaTaO<sub>2</sub>N(I4/mmm)</b>	Ba	4(c)	0.5	0.0	0.50
	Ta	4(e)	0.5	0.5	0.2499
	O	8(f)	0.75	0.75	0.25
	N(1)	2(a)	0.5	0.5	0.0
	N(2)	2(b)	0.0	0.0	0.0

**Tableau 3.21** Les positions atomiques de l'oxynitride pérovskite BaTaO<sub>2</sub>N dans la structure I4/mmm.

Composés		Ca <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (Fd-3m)	Sr <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (Cmcm)	Ba <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (Cmcm)
Ta-O (Å)	Cal.	(6x)1.9779	(2x)1.8586	(2x)1.8390
			(2x)1.9869	(2x)2.0270
			(2x)2.1410	(2x)2.1979

**Tableau 3.22** Les longueurs de liaisons théoriques des oxydes Ca<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et Ba<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> dans les structures Fd-3m, Cmcm et Cmcm, respectivement.

Composés		CaTaO <sub>2</sub> N (Pnma)	SrTaO <sub>2</sub> N (Pmma)	BaTaO <sub>2</sub> N (Pmma)
Ta-O (Å)	Cal.	(2x)2.023	(2x)2.008	(2x)2.037
		(2x)2.031	(2x)2.010	(2x)2.129
	Exp.	(2x)2.025 [9]		(2x) 2.071 [5]
		(2x)2.044		(2x) 2.060
Ta-N (Å)	Cal.	(2x)2.021	(2x)1.953	(2x)1.980
	Exp.	(2x)2.017 [9]		(2x) 2.031 [5]

**Tableau 3.23** Les longueurs de liaison théoriques et expérimentales des oxynitrides CaTaO<sub>2</sub>N, SrTaO<sub>2</sub>N et BaTaO<sub>2</sub>N dans les structures Pnma, I4/mcm et Pmma, respectivement.

Puisque le tantale, dans les oxydes et les oxynitrides, a pour voisins six anions dans un environnement octaédrique (coordination 6), l'espace de groupe de ces composés dépend fortement de la distribution des anions dans l'octaèdre (TaO<sub>6</sub> et TaO<sub>4</sub>N<sub>2</sub>). Les longueurs de liaisons des oxydes et des oxynitrides sont présentées dans les Tableau 3.22-Tableau 3.26, il en résulte que pour les trois oxydes, les longueurs de liaison Ta-O du Ca<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sont identiques, qui, ce n'est pas le cas pour les deux autres composés ; elles varient entre 1.86 Å et 2.14 Å pour le Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et entre 1.84 Å et 2.20 Å pour le Ba<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Concernant les oxynitrides, les deux structures tétraogonales I4/mmm (trans) et I4/mcm (trans) indiquent des longueurs de liaisons Ta-O et Ta-N presque identiques. Alors que, pour la structure tétraogonale P4mm (trans), seulement les liaisons Ta-O sont similaires, tandis que les liaisons Ta-N présentent deux valeurs différentes à cause du déplacement de l'atome du tantale suivant l'axe c. Ainsi que pour les deux structures orthorhombiques Pmma (cis) et Pnma (trans), les liaisons Ta-O ont deux valeurs différentes et les liaisons Ta-N sont presque similaires.

On déduit que, l'octaèdre TaO<sub>6</sub> de l'oxyde Ca<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> présente une forme symétrique, par contre, l'octaèdre dans les deux oxydes Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et Ba<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> est non-symétrique. Alors que, pour les oxynitrides l'octaèdre TaO<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, dans les deux structure I4/mmm et I4/mcm est presque symétrique, tandis qu'il est non-symétrique dans les trois structures P4mm, Pmma et Pnma.

Structures			P4mm(trans)	Pnma(trans)	Pmma(cis)
CaTaO <sub>2</sub> N	Ta-O (Å)	Cal.	(4x)1.986	(2x)2.023 (2x)2.031	(2x)1.991 (2x)2.082
		Exp. [9]		(2x)2.025 (2x)2.044	
	Ta-N (Å)	Cal.	(1x)1.901 (1x)2.187	(2x)2.021	(2x)1.937
		Exp. [9]		(2x)2.017	

**Tableau 3.24** Les longueurs de liaisons de l'oxynitride CaTaO<sub>2</sub>N dans ses trois structures P4mm, I4/mmm et Pnma.

Structures			P4mm(trans)	I4/mcm(trans)	Pmma(cis)
SrTaO <sub>2</sub> N	Ta-O (Å)	Cal.	(4x)2.0315	(4x)2.025	(2x)2.008 (2x)2.010
		Exp. [9]		(4x)2.0250	
	Ta-N (Å)	Cal.	(1x)1.8901 (1x)2.2832	(2x)2.0125	(2x)1.953
		Exp. [9]		(2x)2.0120	

**Tableau 3.25** Les longueur de liaisons de l'oxynitride SrTaO<sub>2</sub>N dans ses trois structures P4mm, I4/mcm et Pmma.

Structures			P4mm(trans)	I4/mmm(trans)	Pmma(cis)
BaTaO <sub>2</sub> N	Ta-O (Å)	Cal.	(4x)2.036	(4x)2.0422	(2x)2.037 (2x)2.129
		Exp. [5]	(4x)2.053	(4x) 2.057	(2x) 2.071 (2x) 2.060
	Ta-N (Å)	Cal.	(1x)2.289 (1x)1.895	(2x)2.048	(2x)1.980
		Exp. [5]	(1x) 2.127 (1x) 2.006	(1x) 2.112 (1x) 2.002	(2x) 2.031

**Tableau 3.26** Les longueurs de liaisons de l'oxynitride BaTaO<sub>2</sub>N dans ses trois structures P4mm, I4/mmm et Pmma.

### 3.3 Propriétés électroniques

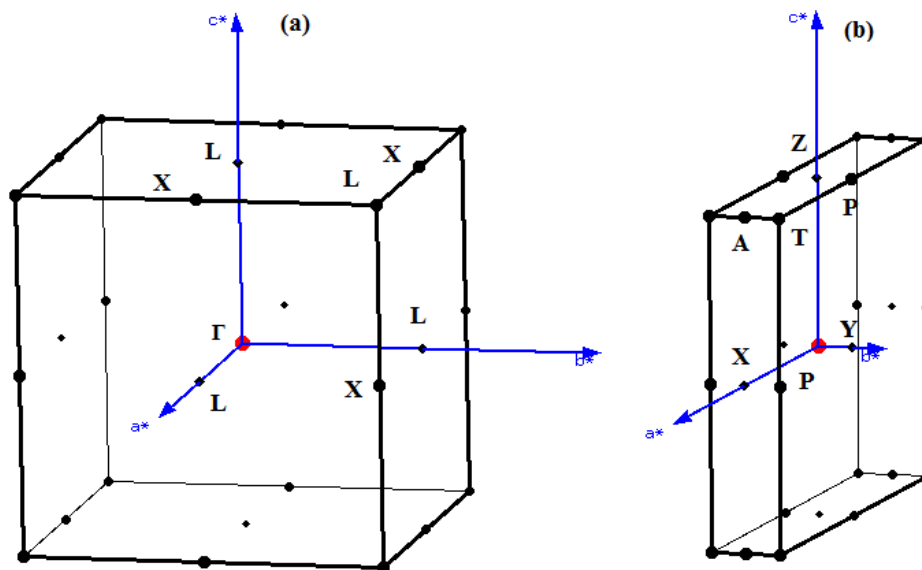
L'importance des propriétés électroniques d'un matériau demeure dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ces matériaux. Ces propriétés comprennent la structure de bande et la densité d'état (DOS). Ainsi nous avons calculé la structure de bande et la densité d'état électronique des oxydes pyrochlore A<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (A=Ca, Sr et Ba) et leurs oxynitrides pérovskite ATaO<sub>2</sub>N (A=Ca, Sr et Ba) en utilisant l'approximation PBEsol, et pour améliorer le gap électronique nous avons appliqué l'approximation TB-mBJ.

#### 3.3.1 La structure de bande

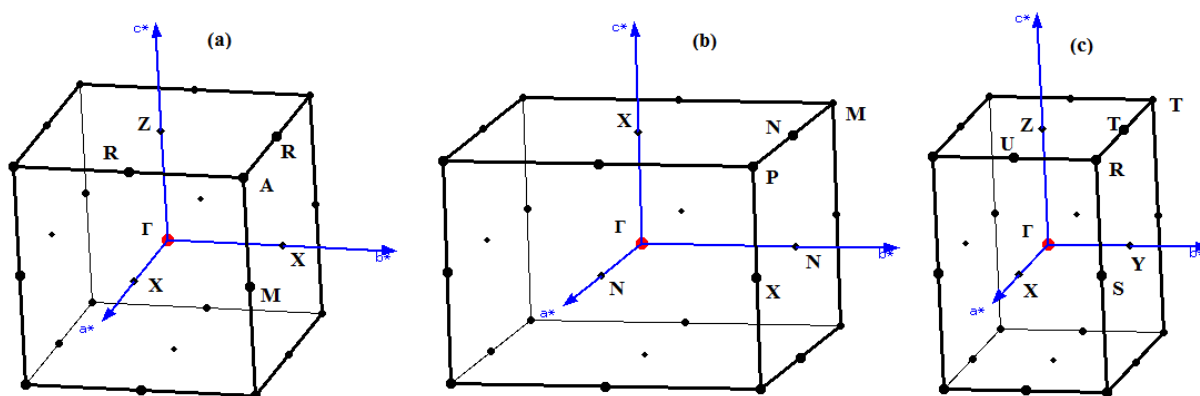
En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des "bandes" d'énergie interdites. Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes. Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies ( $E_f = 0$ ).

Sur les Figure 3.12-Figure 3.17, nous représentons les structures de bande des trois oxydes dans l'intervalle [-8, 8] eV qui sont calculées avec les deux approximations PBEsol et TB-mBJ, l'approche TB-mBJ corrige la valeur du gap, par conséquent, le gap est mieux ajusté par rapport à l'approximation PBEsol. Cette approche est très efficace, nous avons obtenu un

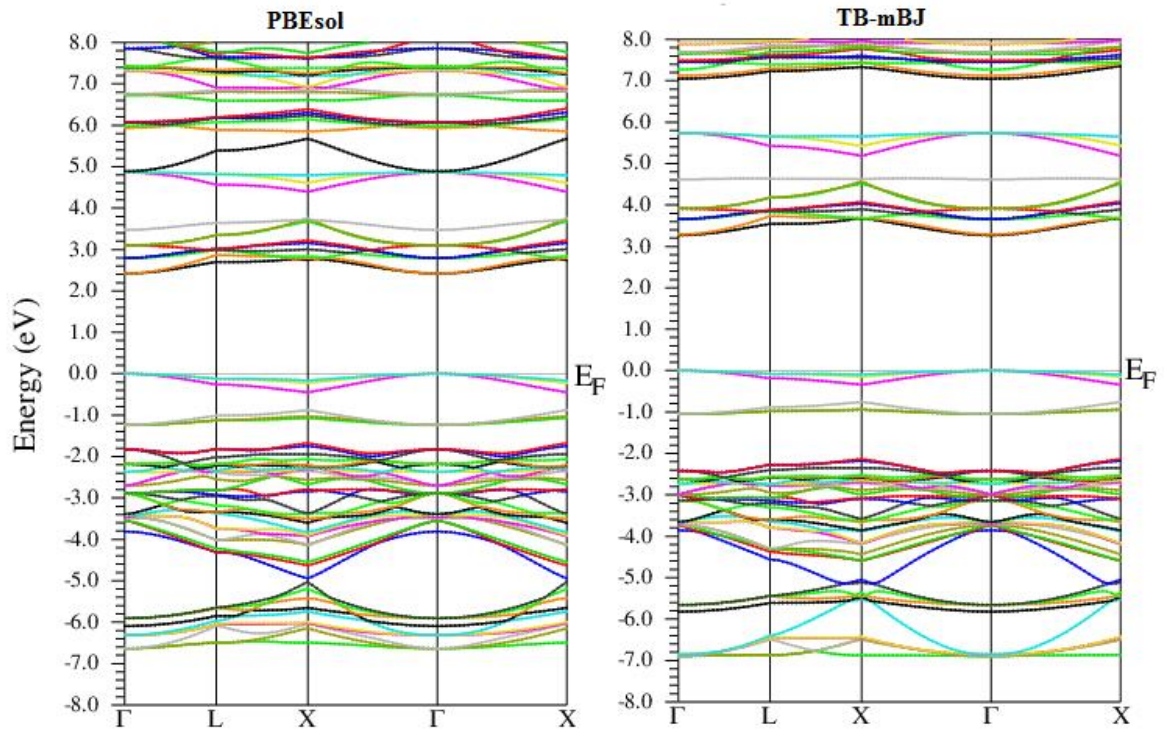
gap proche de la valeur expérimentale, mais malheureusement nous ne pouvons pas conclure son efficacité dans le cas du  $Ba_2Ta_2O_7$  puisque nous ne disposons pas de résultats expérimentaux, les résultats sont regroupés dans les Tableau 3.27-Tableau 3.29:



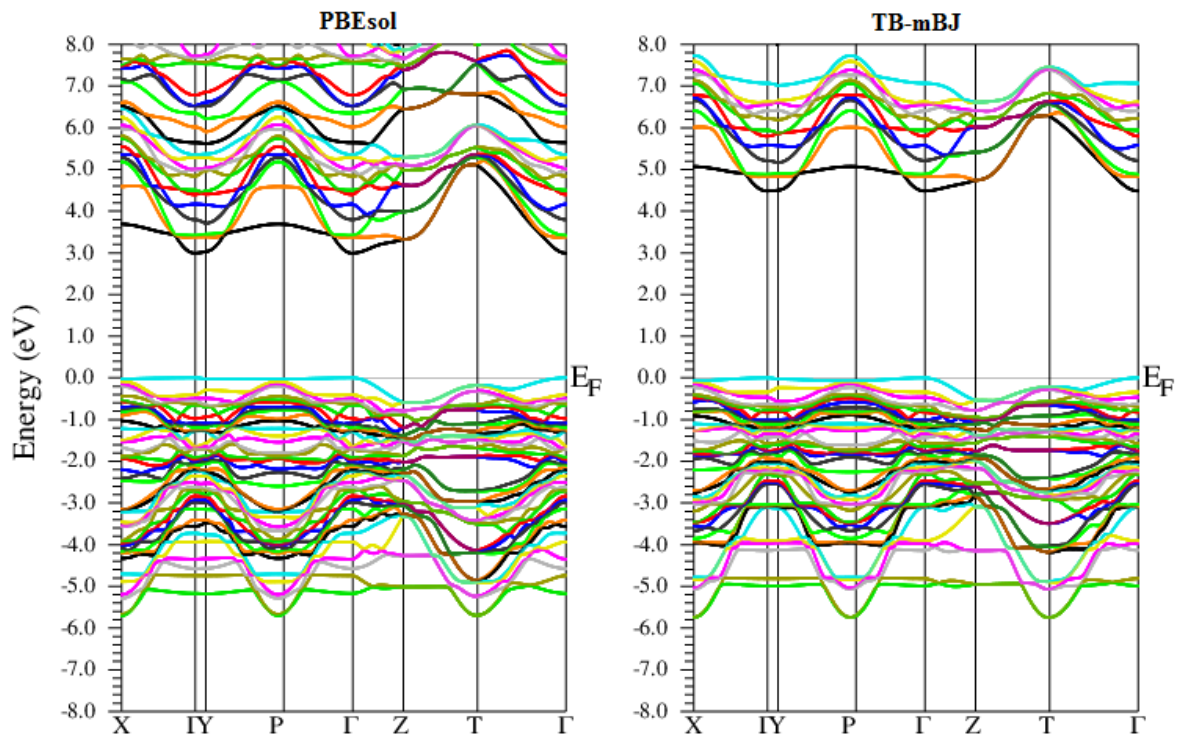
**Figure 3.10** Représentation des points de hautes symétries dans la première Zone de Brillouin de la structure  $Fd-3m$  du  $Ca_2Ta_2O_7$  (a) et de la structure  $Cmcm$  des deux composés  $Sr_2Ta_2O_7$  et  $Ba_2Ta_2O_7$  (b).



**Figure 3.11** Représentation des points de hautes symétries dans la première Zone de Brillouin des structures  $P4mm$ (a),  $I4/mcm$  ( $I4/mmm$ ) (b) et  $Pnma$ ( $Pmma$ ) (c) des oxynitrides  $ATaO_2N$  ( $A=Ca, Sr$  et  $Ba$ ).



**Figure 3.12** Comparaison des structures de bandes du  $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  en utilisant l'approximation PBEsol (a) et l'approximation TB-mBJ (b).



**Figure 3.13** Comparaison des structures de bandes du  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  en utilisant l'approximation PBEsol (a) et l'approximation TB-mBJ (b).

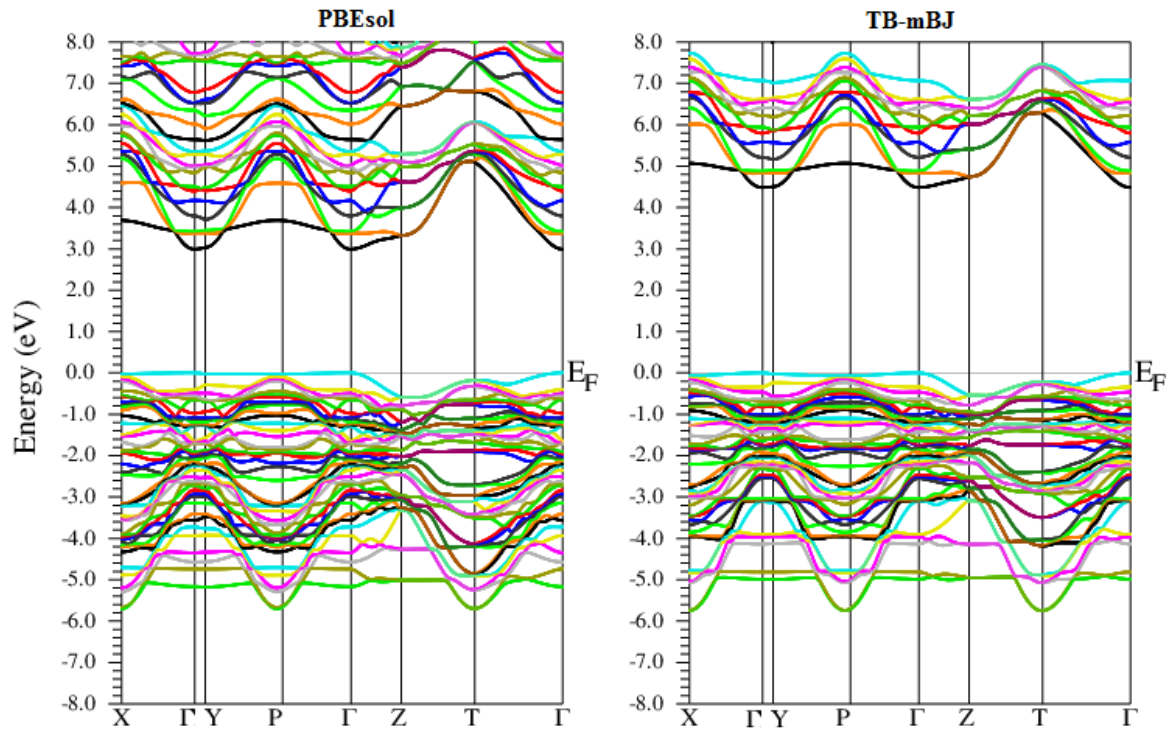


Figure 3.14 Comparaison des structures de bandes du  $Ba_2Ta_2O_7$  en utilisant l'approximation PBEsol (a) et l'approximation TB-mBJ (b).

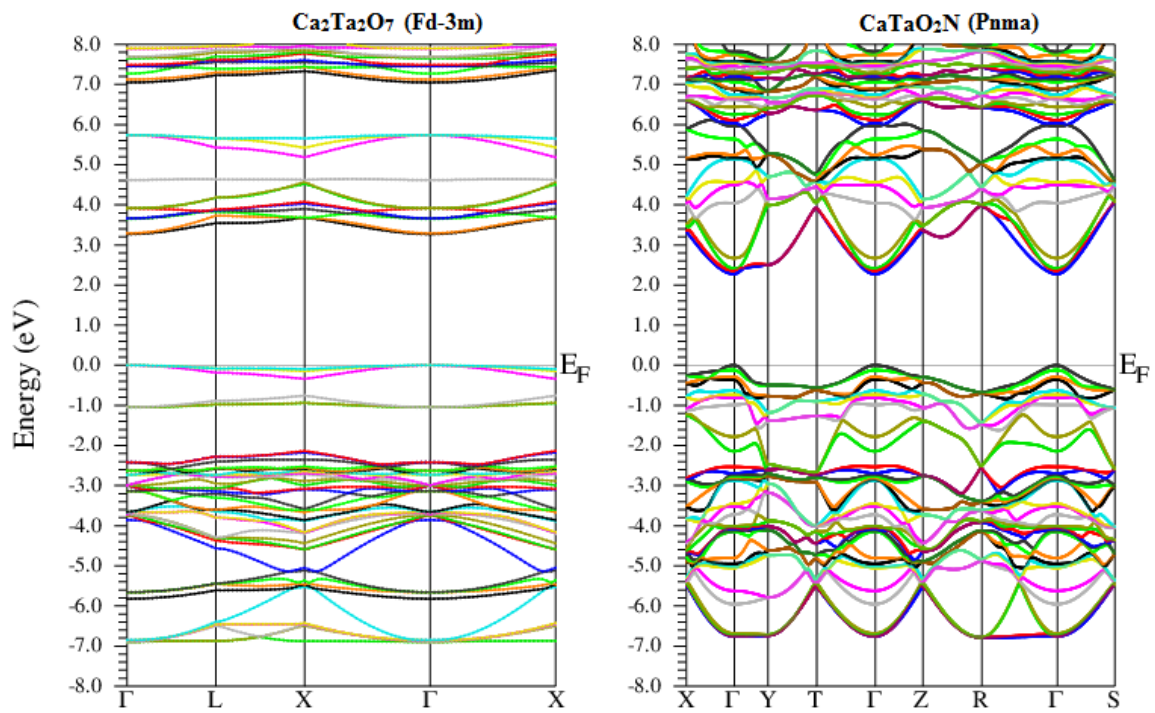
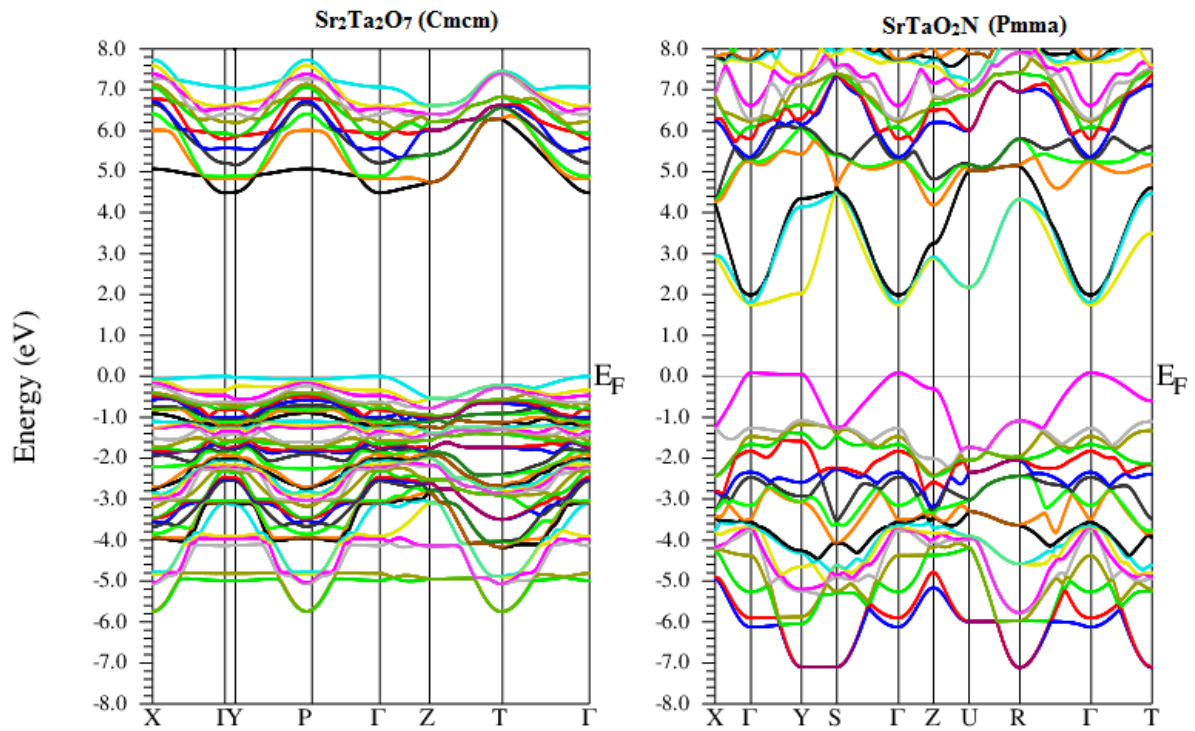
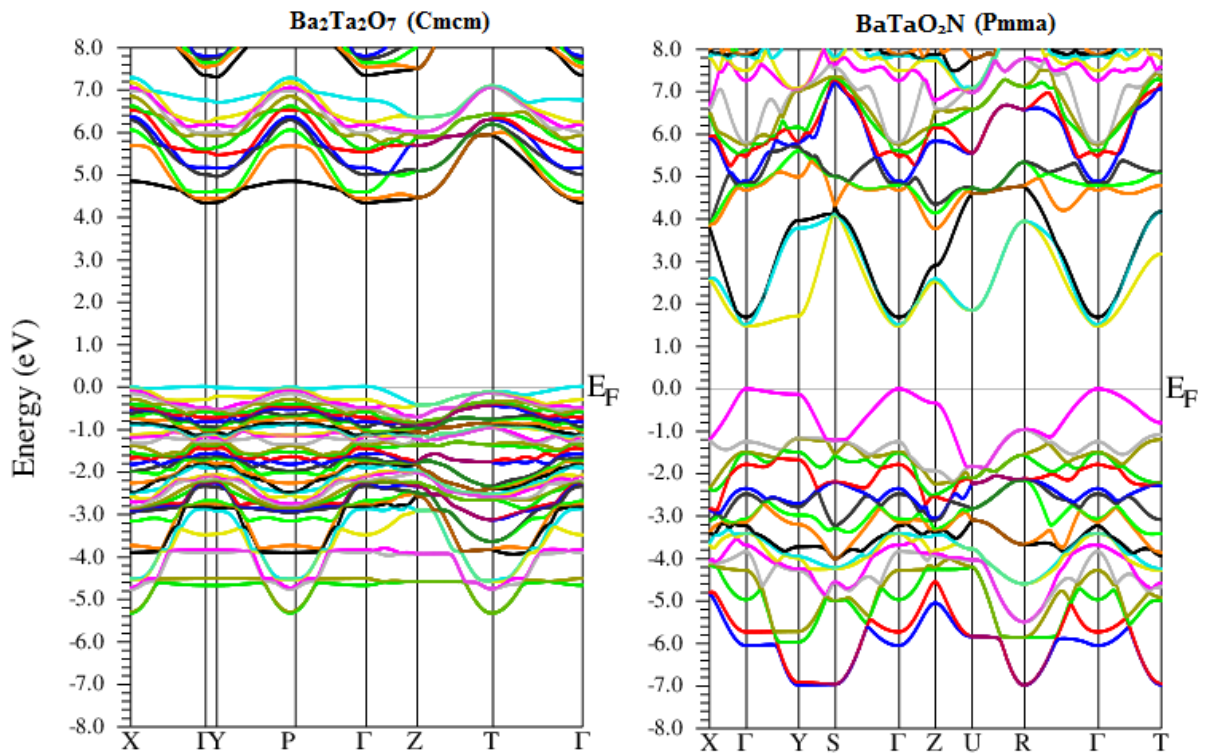


Figure 3.15 Comparaison des structures de bandes du  $Ca_2Ta_2O_7$  et  $CaTaO_2N$  dans les structures Fd-3m et Pnma respectivement en utilisant l'approximation TB-mBJ.



**Figure 3.16** Comparaison des structures de bandes du  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  et  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  dans les structures  $\text{Cmcm}$  et  $\text{Pmma}$  respectivement en utilisant l'approximation TB-mBJ.



**Figure 3.17** Comparaison des structures de bandes du  $\text{Ba}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  et  $\text{BaTaO}_2\text{N}$  dans les structures  $\text{Cmcm}$  et  $\text{Pmma}$  respectivement en utilisant l'approximation TB-mBJ.

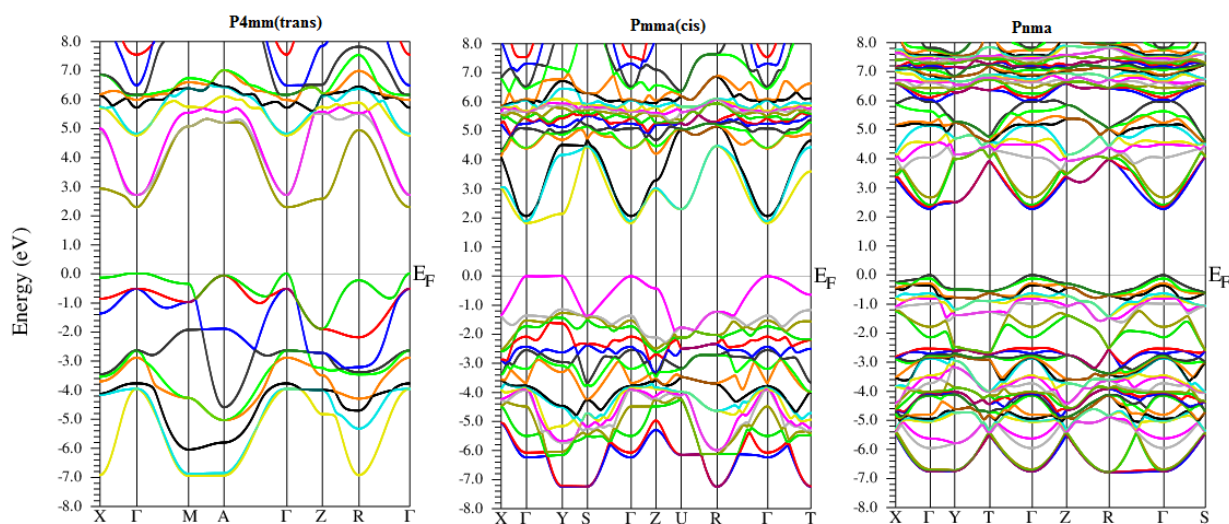


Les Figure 3.12-Figure 3.17 présentent la structure de bande des oxydes  $A_2Ta_2O_7$  (A=Ca, Sr et Ba) et des oxynitrures  $ATaO_2N$  (A=Ca, Sr et Ba) calculée selon différentes directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin. Pour l'oxyde pyrochlore  $Ca_2Ta_2O_7$  et les deux oxydes wébérinite  $Sr_2Ta_2O_7$  et  $Ba_2Ta_2O_7$ , la bande de valence est constituée par les états O-2p avec une contribution des états Ta-5d, et la bande conduction est constituée par les états Ta-5d avec une contribution des états O-2p. Tandis que, la bande de valence des oxynitrures pérovskites  $CaTaO_2N$ ,  $SrTaO_2N$  et  $BaTaO_2N$ , est constituée par les deux états O-2p, N-2p avec une contribution des états Ta-5d, ainsi que la bande conduction est constituée par les états Ta-5d avec une contribution des états O-2p, N-2p.

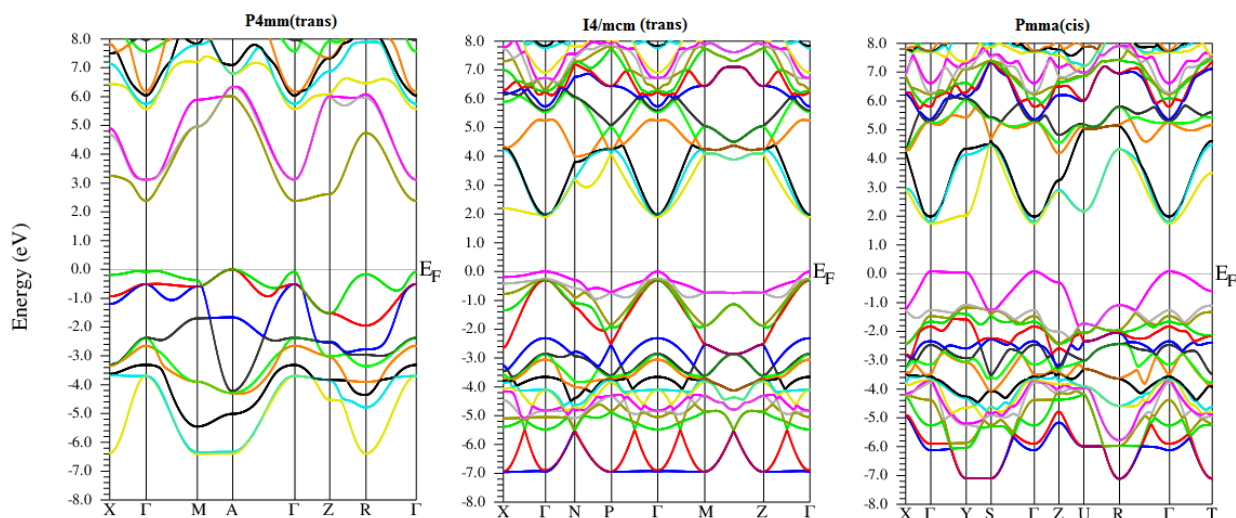
En dessus de niveau de Fermi ( $E_F$ ) entre 0 et 6 eV, il y a un gap direct entre le minimum de la bande de conduction (BC) et le maximum de la bande de valence (BV) au point  $\Gamma$  de 3.27 eV, 4.48 eV et 4.35 eV du  $Ca_2Ta_2O_7$ ,  $Sr_2Ta_2O_7$  et  $Ba_2Ta_2O_7$  respectivement, indiquant que ces composés possèdent un caractère semi-conducteur. Nous constatons que la taille des alcalino-terreux ( $Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$ ) a un effet remarquable sur la variation du gap selon l'énergie de l'équilibre de la structure de l'oxyde. Encore, nous pouvons constater que la valeur du gap par l'approximation PBEsol est inférieure que la valeur de gap obtenu par l'approximation TB-mBJ, et que cette dernière approximation révèle des valeurs de gap en bon accord avec l'expérimental, pour cela nous avons choisi d'utiliser cette approximation pour nos calculs.

Pour les trois oxynitrures pérovskites  $CaTaO_2N$ ,  $SrTaO_2N$  et  $BaTaO_2N$  dans les structures Pnma, I4/mcm et Pmma, la bande de valence est constituée par les deux états O-2p, N-2p avec une contribution des états Ta-5d, tandis que la bande conduction est constituée par les états Ta-5d avec une contribution des états O-2p, N-2p.

Du niveau Fermi jusqu'à 8 eV, il y a un gap direct au point  $\Gamma$  de 2.33 eV, 1.79 eV et 1.50 eV pour le  $CaTaO_2N$ ,  $SrTaO_2N$  et  $BaTaO_2N$ , respectivement, indiquant que les oxynitrures sont aussi des semiconducteurs mais avec un gap inférieur que leurs parents oxydes. Ainsi, Nous constatons que la valeur du gap diminue explicitement avec l'augmentation de la taille des alcalino-terreux (la taille de la maille conventionnelle ou primitive) en raison de l'augmentation de l'énergie d'équilibre de la maille conventionnelle de l'oxynitruire.

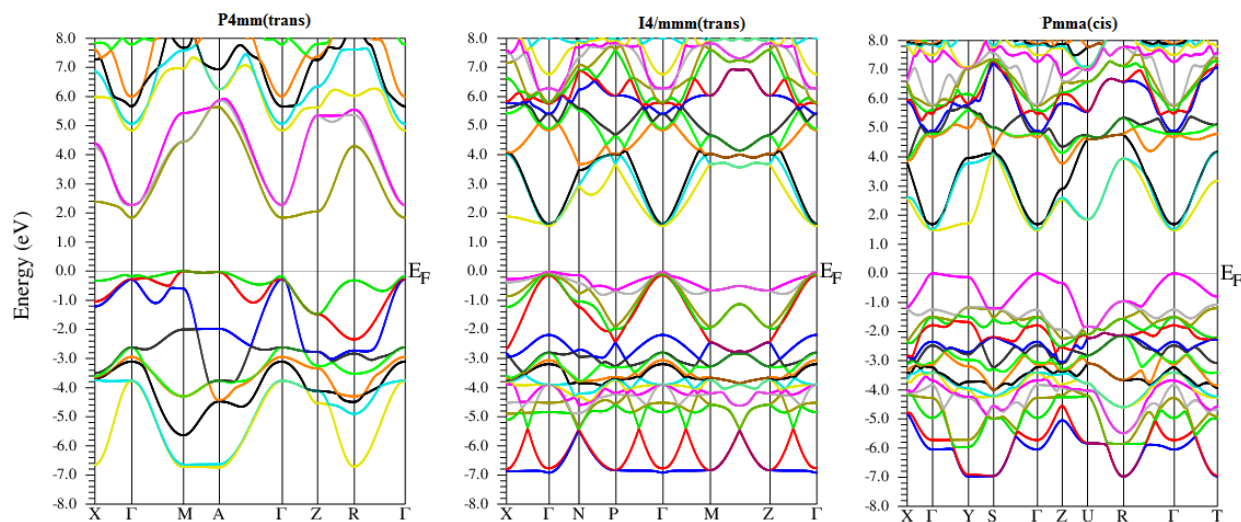


**Figure 3.18** Structure de bande du  $\text{CaTaO}_2\text{N}$  dans les structures P4mm, Pmma et Pnma en utilisant l'approximation TB-mBJ.



**Figure 3.19** Structure de bande du  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  dans les structures P4mm, I4/mcm et Pmma en utilisant l'approximation TB-mBJ.

Pour les différentes structures des trois oxynitrides, du niveau Fermi jusqu'à 8 eV, il y a un gap direct au point  $\Gamma$  de 2.32 eV, 1.87 eV et 1.84 eV pour les structures P4mm, I4/mmm et Pnma respectivement. Alors que, pour le  $\text{SrTaO}_2\text{N}$ , il y a un gap indirect au point  $\Gamma$  de 2.4 eV pour la structure P4mm et un gap direct au point  $\Gamma$  de 1.90 eV et 1.79 eV pour les deux structures I4/mcm et Pmma respectivement. Ainsi, pour le  $\text{BaTaO}_2\text{N}$  le un gap est indirect au point  $\Gamma$  avec une valeur de 1.85 eV pour la structure P4mm et tandis qu'il est direct au point  $\Gamma$  de 1.58 eV et 1.50 eV pour les deux structures I4/mmm et Pmma, respectivement.



**Figure 3.20** Structure de bande du  $\text{BaTaO}_2\text{N}$  dans les structures  $P4mm$ ,  $I4/mmm$  et  $Pmma$  en utilisant l'approximation TB-mBJ.

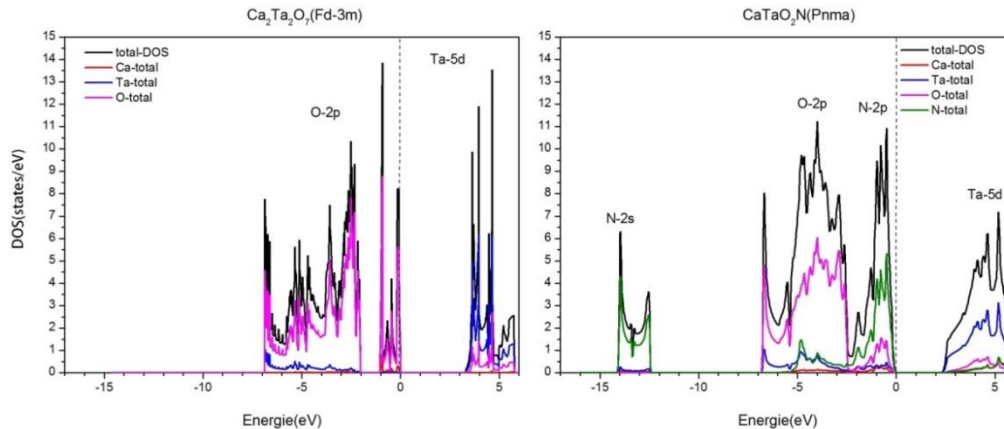
Ces derniers résultats montrent que la nature du gap dépend fortement de l'environnement de l'anion  $\text{Ta}^{5+}$  dans l'octaèdre des oxydes ( $\text{TaO}_6$ ) et l'octaèdre des oxynitrides ( $\text{TaO}_4\text{N}_2$ ). Aussi, nous constatons que la structure de bande des oxynitrides  $\text{CaTaO}_2\text{N}$ ,  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  et  $\text{BaTaO}_2\text{N}$  est beaucoup plus dispersée que la structure de bande des oxydes  $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  et  $\text{Ba}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  respectivement. En plus, la structure de bande des oxynitrides dans la structure  $Pmma$  (cis) est beaucoup plus dispersée que celle des deux structures  $P4mm$ (trans) et  $I4/mmm$ (trans). Ces dispersions différentes mettent en évidence des interactions électroniques fortes dans les états localisés des oxydes et des oxynitrides. Nous déduisons que l'augmentation de la taille de la maille conventionnelle ou primitive, et la substitution d'oxygène par azote dans les oxydes améliorent fortement les propriétés électroniques des oxynitrides. Ainsi que, l'arrangement (cis-trans) des atomes azote dans l'octaèdre ( $\text{TaO}_4\text{N}_2$ ) ajuste la valeur du gap des oxynitrides.

### 3.3.2 La Densité d'état

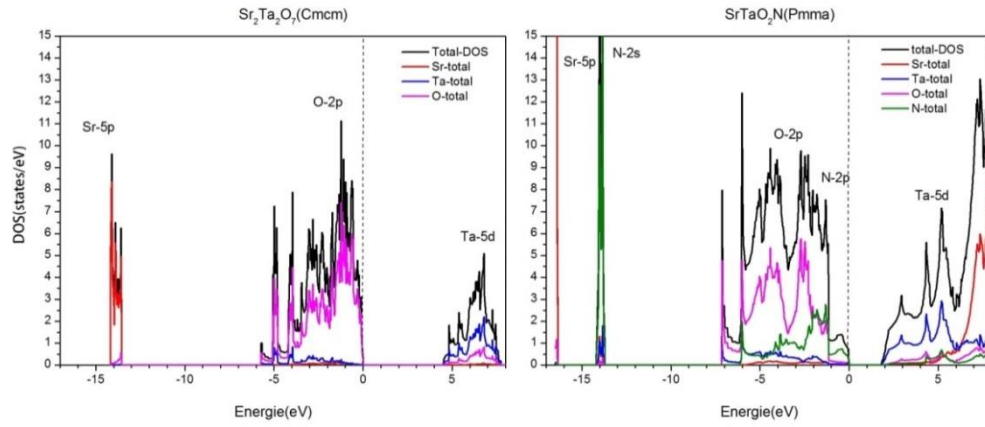
La densité d'état comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. La densité d'état totale permet, par exemple, d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, nous définissons une sphère de rayon donné à l'intérieur de laquelle nous projetons la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type  $s$ ,  $p$  ou  $d$ . Nous obtenons ainsi les densités d'état partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal. Les projections de la densité d'état totale dépendent des rayons des sphères sur lesquels sont

projetées les densités d'état partielles et nous donnent donc accès qu'à une information qualitative.

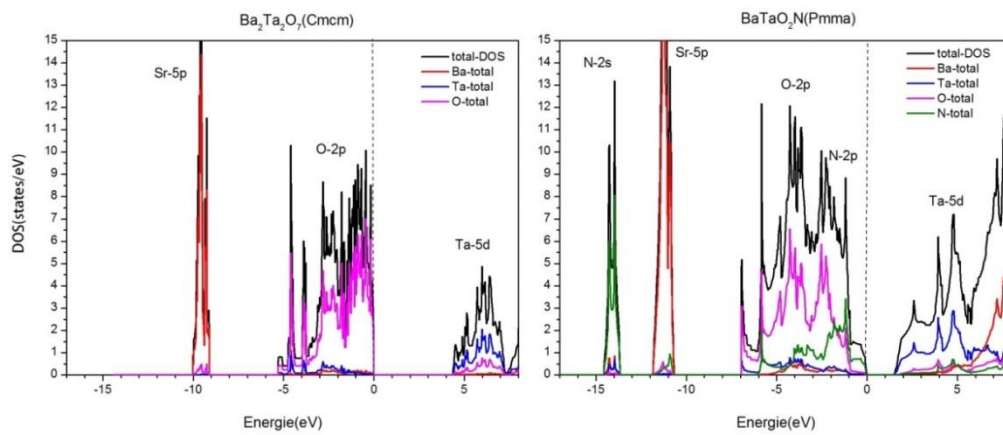
La densité d'état, totale (TDOS) et partielle (PDOS), des oxydes  $A_2Ta_2O_7$  ( $A=Ca, Sr$  et  $Ba$ ) et des oxynitrides  $ATaO_2N$  ( $A=Ca, Sr$  et  $Ba$ ) sont présentées sur les Figure 3.21- Figure 3.26. Pour les oxydes les densités d'états projetées indiquent qu'il existe sous le niveau de Fermi une forte hybridation entre les états Ta-5p et les états O-2p, la contribution de cette dernière étant cependant majoritaire. Ainsi, du niveau de Fermi jusqu'à 8 eV, les états Ta-5d forment une forte hybridation avec les états O-2p, alors qu'il y a une faible contribution des états Ca-3p, Sr-4d et Ba-5d du  $Ca_2Ta_2O_7$ ,  $Sr_2Ta_2O_7$  et  $Ba_2Ta_2O_7$ , respectivement. La contribution des états Ca-3p, Sr-4d et Ba-5d est trop faible, parce que les atomes alcalino-terreux sont situés entre les deux couches d'octaèdres  $TaO_6$  si bien que le recouvrement entre leurs états et celles des atomes d'oxygène est faible. Au contraire, les atomes Ta constituent les couches les plus proches des couches d'oxygène et forment donc des liaisons fortes (ionique-covalentes) avec les atomes d'oxygène. Notons, toutefois que la liaison chimique A-O est plus faible que la liaison Ta-O. La liaison chimique dans les oxydes  $A_2Ta_2O_7$  est donc dominée par l'hybridation des états Ta-5d, O-2p avec les états O-2p présentant les caractéristiques des octaèdres  $TaO_6$  des oxydes.



**Figure 3.21** Densité d'état partielle et totale du  $Ca_2Ta_2O_7$  et  $CaTaO_2N$  dans la structure Fd-3m et Pnma respectivement par l'approximation TB-mBJ.



**Figure 3.22** Densité d'état partielle et totale du  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  et  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  dans la structure Cmcm et Pmma respectivement par l'approximation TB-mBJ.



**Figure 3.23** Densité d'état partielle et totale du  $\text{Ba}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  et  $\text{BaTaO}_2\text{N}$  dans la structure Cmcm et Pmma par l'approximation TB-mBJ.

Composés	$\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$	$\text{CaTaO}_2\text{N}$	
Structures	<b>Fd-3m</b>	<b>Pnma</b>	
$E_g$ (eV)	PBEsol	2.42	
	TB-mBJ	3.27	2.33
	Theo.	3.78 [12]	2.53 [13]
	Exp.	4.4 [14]	2.40 [15], [16], 2.5 [17]

**Tableau 3.27** Les valeurs théoriques et expérimentales du gap direct pour les deux composés  $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  et  $\text{CaTaO}_2\text{N}$ .

Composés	$\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$	$\text{SrTaO}_2\text{N}$	
Structures	Cmcm	Pmma	
	PBEsol	1.46	
	TB-mBJ	4.43	1.79
$E_g$ (eV)	Theo.	4.63 [18]	
	Exp.	4.60 [19]	2.10 [15], 2.26 [13]

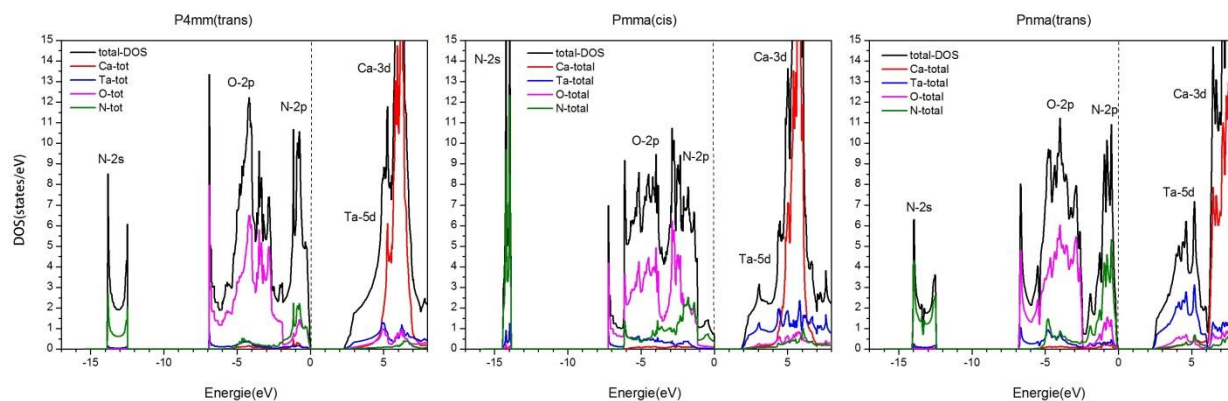
**Tableau 3.28** Les valeurs théoriques et expérimentales du gap direct pour les deux composés  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  et  $\text{SrTaO}_2\text{N}$ .

Composés	$\text{Ba}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$	$\text{BaTaO}_2\text{N}$	
Structures	Cmcm	Pmma	
	PBEsol	3.00	
	TB-mBJ	4.36	1.50
$E_g$ (eV)	Theo.	1.9 [13]	
	Exp.	1.9 [15], 1.8 [20], [21], [22]	

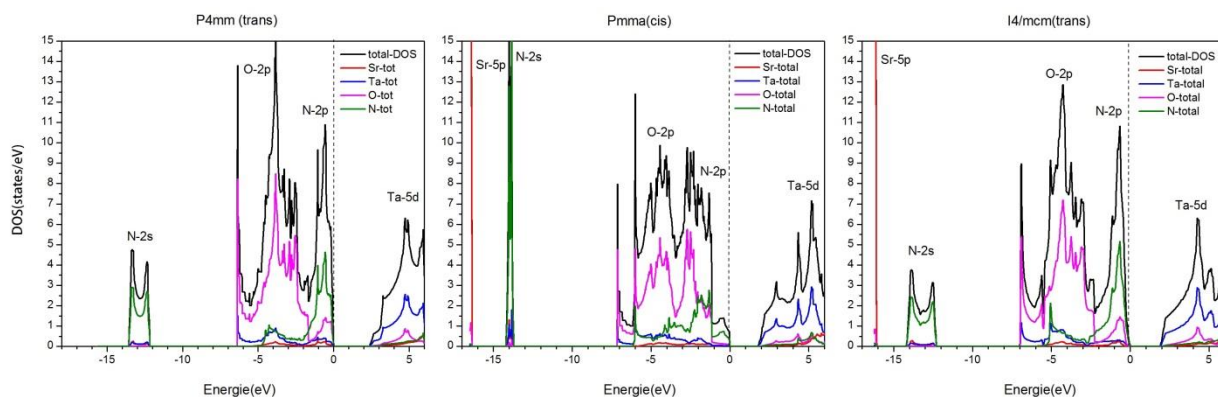
**Tableau 3.29** Les valeurs théoriques et expérimentales du gap direct pour les deux composés  $\text{Ba}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  et  $\text{BaTaO}_2\text{N}$ .

Pour les trois oxynitrures dans leurs structures les plus stables, les densités d'états projetées montrent que, sous le niveau de Fermi les états O-2p et N-2p forment une forte hybridation avec les états Ta-5d et une faible hybridation avec les états Ca-3p, Sr-3d et Ba-4d du  $\text{CaTaO}_2\text{N}$ ,  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  et  $\text{BaTaO}_2\text{N}$  respectivement. Encore, du niveau de Fermi jusqu'à 6 eV, les états Ta-5d sont également hybridés fortement avec les deux états O-2p et N-2p. Ces résultats nous permettent d'une part de constater que, la liaison chimique dans les oxynitrures  $\text{ATaO}_2\text{N}$  est donc dominée par les hybrides des trois états Ta-5d, O-2p et N-2p, et que ces trois états présentent les caractéristiques des octaèdres  $\text{TaO}_4\text{N}_2$  des oxynitrures. Et d'autre part que, les états N-2p dans la bande de valence sont situés à plus haute énergie que les états O-2p dans les oxynitrures. Ce décalage peut être attribué à la plus faible électronégativité de l'atome d'azote par rapport à l'atome d'oxygène, qui fait que les transferts de charge de Ta vers N sont plus élevés que vers O créant ainsi des liaisons Ta-N plus fortes que les liaisons Ta-O. Nous pouvons déduire que la substitution d'oxygène par

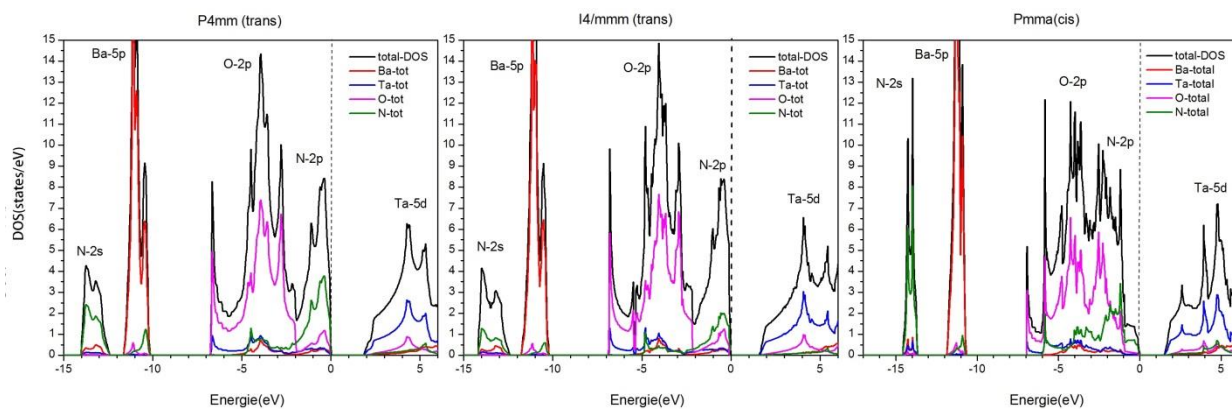
l'azote a un rôle considérable dans la structure électronique, notamment dans la diminution du gap.



**Figure 3.24** Densité d'état partielle et totale des structures P4mm, Pmma et Pnma du  $\text{CaTaO}_2\text{N}$  en utilisant l'approximation TB-mBJ.



**Figure 3.25** Densité d'état partielle et totale des structures P4mm, I4/mcm et Pmma du  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  en utilisant l'approximation TB-mBJ.



**Figure 3.26** Densité d'état partielle et totale des structures P4mm, I4/mmm et Pmma du  $\text{BaTaO}_2\text{N}$  en utilisant l'approximation TB-mBJ.

Pour les différentes structures des trois oxynitrides, la liaison chimique est également dominée par les hybridations des états Ta-5d, N- 2p et O- 2p dans la bande de valence et la bande de conduction. La différence majeure entre les trois structures électroniques de ces composés réside dans la position de l'énergie des états N-2p dans la bande de valence et la configuration des hybridations des états Ta-5d, N- 2p et O- 2p dans la bande de valence, dans laquelle, les états N-2p de la structure Pnma(trans) sont à haute énergie que celles des deux structures P4mm(trans) et Pmma (cis) P4mm pour le CaTaO<sub>2</sub>N. Tandis que, les états N-2p dans la bande de valence de la structure Pmma(cis) sont à haute énergie que ceux des deux structures P4mm(trans) et I4/mcm(trans). Alors que pour le BaTaO<sub>2</sub>N, les états N-2p dans la bande de valence de la structure Pmma(cis) sont à haute énergie que ceux des deux structures P4mm(trans) et I4/mmm (trans).

Composé	CaTaO <sub>2</sub> N		
Structures	P4mm(trans)	Pnma(trans)	Pmma(cis)
E <sub>g</sub> (eV)	2.32	2.32	1.84

**Tableau 3.30** Les valeurs théoriques du gap du CaTaO<sub>2</sub>N dans les trois structures P4mm, Pmma et Pnma par l'approximation TB-mBJ.

Composé	SrTaO <sub>2</sub> N		
Structures	P4mm(trans)	I4/mcm(trans)	Pmma(cis)
E <sub>g</sub> (eV)	2.40	1.90	1.79

**Tableau 3.31** Les valeurs théoriques du gap du SrTaO<sub>2</sub>N dans les trois structures P4mm, I4/mcm et Pmma par l'approximation TB-mBJ.

Composé	BaTaO <sub>2</sub> N		
Structures	P4mm(trans)	I4/mmm(trans)	Pmma(cis)
E <sub>g</sub> (eV)	1.85	1.58	1.50

**Tableau 3.32** Les valeurs théoriques du gap du BaTaO<sub>2</sub>N dans les trois structures P4mm, I4/mmm et Pmma par l'approximation TB-mBJ



Nous constatons que dans la bande de valence les états Ta-5d , O-2p et N-2p des structures Pnma(cis) et Pmma(cis) forment des hybridations plus fortes que les structures P4mm(tans), I4/mmm(tans) et I4/mcm(tans) indiquant que l'ordre des atomes de l'azote dans l'octaèdre TaO<sub>4</sub>N<sub>2</sub> a beaucoup d'influence sur le caractère des liaisons chimiques pour la composition de l'oxynitruure pérovskite ATaO<sub>2</sub>N, notamment sur l'ajustement du gap électronique.

### 3.3.3 Conclusion

Les calculs nous ont permis de déterminer la nature des liaisons des oxydes et des oxynitruures, où donc les liaisons Ta-N sont plus fortes que les liaisons Ta-O dans les oxynitruures, et que les liaisons Ta-O et Ta-O/N sont plus fortes que les liaisons A-O et A-O/N dans les oxydes et oxynitruures, respectivement.

Ainsi, l'azote étant moins électronégatif que l'oxygène apparaît également comme un bon candidat pour diminuer le gap électronique des oxydes pyrochlore et wébérite A<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, sa présence va entraîner un renforcement du caractère covalent des liaisons chimiques qu'il crée avec ses voisins. Les calculs de la densité d'état et de structure de bande montrent que la substitution anionique diminue clairement le gap optique de oxydes A<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> avec un élargissement net de la largeur de bande de valence associée aux états 2p de l'azote, 2p de l'oxygène et 5d de Tantale qui traduit. Ainsi, la diminution du gap électronique pour les oxydes s'explique par l'effet de l'azote au sein des oxynitruures ATaO<sub>2</sub>N.

## 3.4 Propriétés Optiques

La connaissance de la structure électronique d'un matériau permet d'expliquer les propriétés optiques et l'évolution du gap optique de ces matériaux. La couleur d'un matériau dépend de son gap optique, en conséquence pour obtenir un matériau coloré, il faut ajuster le gap optique vers la région visible 3.10-1.59 eV (400-780 nm) par la modification des propriétés physiques et chimiques du composé. Ainsi, beaucoup d'études ont porté sur la substitution cationique dans les oxydes mais peu d'études sont menées sur la substitution anionique comme l'azote ; élément trivalent et moins électronégatif que l'oxygène. Dans ce travail nous nous sommes intéressés plutôt aux oxydes pyrochlore et wébérite et leurs oxynitruures pérovskite.

### 3.4.1 Rappel théorique des propriétés optiques

Dans les semi-conducteurs, les propriétés optiques résultent des transitions électroniques entre les niveaux de la bande de valence et de la bande de conduction. Les transitions peuvent impliquer des interactions entre les paires électron-trou et les niveaux énergétiques selon les propriétés structurales du composé. Les propriétés optiques d'un matériau sont fortement reliées à sa structure cristalline.

La réponse des électrons d'un solide à un champ électrique peut être décrite macroscopiquement par la constante diélectrique complexe  $\varepsilon(\omega)$  qui relie le vecteur champ électrique  $\vec{E}$  au vecteur champ d'induction électrique dans le solide  $\vec{D}$  [23].

$$\vec{D}(\omega) = \varepsilon(\omega)\vec{E}(\omega) \quad (3.1)$$

Dans le cas d'un champ dynamique, la constante diélectrique  $\varepsilon(\omega)$  est une fonction complexe:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (3.2)$$

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

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi e^2}{\Omega m^2 \omega^2} + \sum_{knn'\sigma} \langle kn\sigma | p | kn'\sigma \rangle \langle kn'\sigma | p | kn\sigma \rangle f_{kn} (1 - f_{kn'}) \delta(e_{kn'} - e_{kn} - \hbar\omega) \quad (3.3)$$

$e$  étant la charge de l'électron,  $m$  sa masse,  $\Omega$  est le volume du cristal et  $f_{kn}$  et  $e_{kn}$  sont la fonction de distribution de Fermi.  $|kn\sigma\rangle$  est la fonction d'onde du cristal considéré, correspondant à la nième valeur propre de  $k$  et  $\sigma$ (spin). La sommation au-dessus de la zone de Brillouin dans l'équation est calculée en utilisant l'interpolation tétraédrique. Les éléments de la matrice (valeurs propres et vecteurs propres) sont calculés dans la partie irréductible de la Zone de Brillouin.

La partie réelle de la fonction diélectrique  $\varepsilon_1(\omega)$ , est obtenue à partir de la fonction  $\varepsilon_2(\omega)$  en utilisant la transformation de Kramers-Kronig :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (3.4)$$

La partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  traduit l'absorption du matériau tandis que la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  est liée à la polarisation du milieu.

Les matériaux étudiés dans ce travail se cristallisent dans différents système ; cubique, tétragonal (quadratique) et orthorhombique. Pour le système cubique (Fd-3m), les

composantes principales de  $\varepsilon_2(\omega)$  sont isotropes,  $\varepsilon_2^{xx} = \varepsilon_2^{yy} = \varepsilon_2^{zz}$ . Alors que, les structures tétraogonales (P4mm, I4/mcm et I4/mmm) comporte deux composantes principales de  $\varepsilon_2(\omega)$ ,  $\varepsilon_2^{xx} = \varepsilon_2^{yy}$  et  $\varepsilon_2^{zz}$ . Dans le cas des structures orthorhombiques (Cmcm, Pmma et Pnma), les composantes principales de  $\varepsilon_2(\omega)$  sont  $\varepsilon_2^{xx}$ ,  $\varepsilon_2^{yy}$  et  $\varepsilon_2^{zz}$ .

### 3.4.2 Les excitons dans les semi-conducteurs

Lorsqu'un électron est amené de la bande de valence à la bande de conduction celui-ci ressent toujours la force d'attraction coulombienne d'un trou restant dans la bande de valence. A basse température, un trou dans la bande de valence et l'électron excité vers le prochain niveau ont tendance à former une paire, nommé "exciton". Etant donné que l'électron a une énergie de liaison faible. L'exciton a tendance à se recombiner et émettre de la lumière (luminescence).

Ainsi, Il est possible pour un photon d'avoir juste assez d'énergie pour créer un exciton (lié par une paire électron-trou), mais pas assez d'énergie pour séparer l'électron et le trou (qui sont attirés électriquement chacun). Dans cette situation, il y a une distinction entre le gap optique et gap électronique (transport gap). Le gap optique est le seuil pour les photons d'être absorbés, tandis que le gap électronique est le seuil pour créer une paire électron-trou qui ne sont pas liés entre eux (le gap optique a une énergie plus faible que le gap électronique).

Dans presque tous les semi-conducteurs inorganiques, tels que le silicium, l'arséniure de gallium, etc., il existe très peu d'interaction entre les électrons et les trous (très faible énergie de liaison d'exciton), et par conséquent, le gap optique et électronique sont essentiellement identiques, et la distinction entre les deux est ignorée. Cependant, dans certains systèmes, y compris des semi-conducteurs organiques, la distinction peut être importante [24].

### 3.4.3 Comparaison des propriétés optiques entre les oxydes et les oxynitrures

La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de la longueur d'onde (et en fonction de l'énergie) des oxydes et de leurs oxynitrures sont représentées sur les Figure 3.27-Figure 3.32. Le spectre de la partie imaginaire reflète l'absorption. Les pics qui y' apparaissent sont reliés à des transitions optiques de la bande de valence vers la bande de conduction. Le premier pic correspond au gap optique.

### 3.4.3.1 La fonction diélectrique du $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ et du $\text{CaTaO}_2\text{N}$ .

L'analyse du spectre des courbes de  $\epsilon_2(\omega)$  des deux composés  $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  et  $\text{CaTaO}_2\text{N}$  montre que, dans l'intervalle 780 nm à 400 nm, le  $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  est transparent et ne présente aucune absorption. Pour l'intervalle 400 nm à 300 nm, nous observons une légère absorption. Au-dessous de 300 nm, il existe deux pics d'absorption situés à 260 nm et à 200 nm. Tandis que, le  $\text{CaTaO}_2\text{N}$  ne présente aucune absorption dans l'intervalle 780 nm à 700 nm, alors qu'une légère absorption pour l'intervalle 700 nm à 600 nm, ainsi il existe un pic d'absorption dans la région visible à 400 nm, et deux pics d'absorption situés à 250 nm et à 223 nm dans la région ultraviolette.

A partir de la partie imaginaire des spectres, les gaps optiques sont déterminés et valent 4.86 eV et 2.33 eV pour le  $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  et  $\text{CaTaO}_2\text{N}$ , respectivement. Tandis que la partie réelle de la fonction diélectrique nous indique que plus l'énergie du  $\text{CaTaO}_2\text{N}$  est élevée (la densité d'électrons libres augmente), plus le spectre de la partie réelle de la fonction diélectrique se trouve translatée vers des valeurs négatives, et donc plus la réponse réflectivité est forte à cause du couplage entre la contribution des plasmas et la contribution des phonons optiques. En revanche, le spectre de la partie réelle de la fonction diélectrique du  $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  est positif pour les niveaux d'énergie élevés, donc une faible réflectivité dans cette région est constatée.

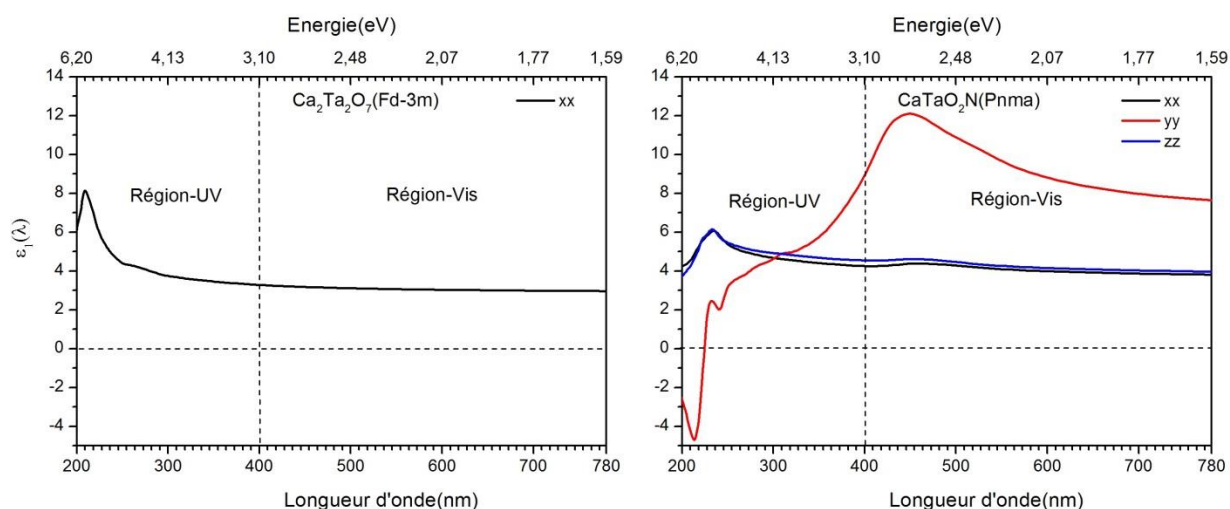
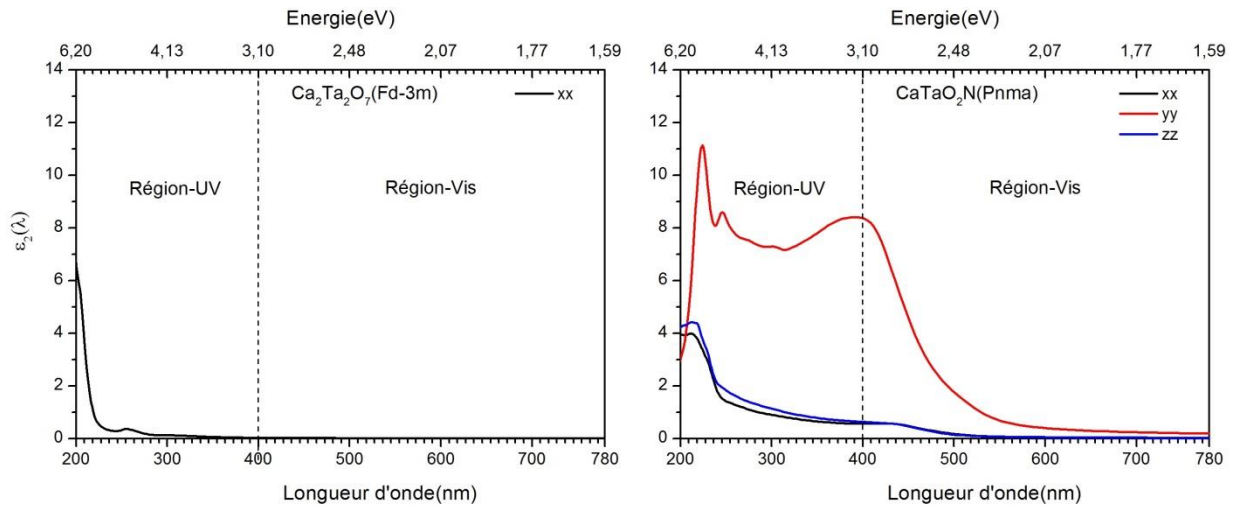


Figure 3.27 la partie réelle de la fonction diélectrique du  $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7(\text{Fd-3m})$  et du  $\text{CaTaO}_2\text{N}(\text{Pnma})$ .



**Figure 3.28** la partie imaginaire de la fonction diélectrique du  $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  (Fd-3m) et du  $\text{CaTaO}_2\text{N}$  (Pnma).

### 3.4.3.2 La fonction diélectrique du $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ et du $\text{SrTaO}_2\text{N}$ .

Pour les deux composés  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  et  $\text{SrTaO}_2\text{N}$ , le spectre de la partie imaginaire montre que, dans l'intervalle 780 nm à 400 nm, le  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  est transparent, sauf une légère absorption entre 400 nm à 300 nm. Au-dessous de 300 nm, il existe un pic d'absorption à 230 nm dans région ultraviolet. Alors que, le  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  présente une importante absorption dans la région visible entre 400 et 780 nm, et la région ultraviolette entre 200 et 400 nm, suivies de trois pics d'absorption situés à 600 nm, 288 nm et 244 nm.

A partir de la partie imaginaire du spectre, le gap optique est de 2.18 eV et de 1.79 eV pour le  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  et  $\text{SrTaO}_2\text{N}$ , respectivement. Les spectres de la partie réelle de la fonction diélectrique des deux composés  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  et  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  sont positifs, où le spectre du  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  est moins positif que celui du  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ , donc la réflectivité du  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  est plus importante que celle du  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ .

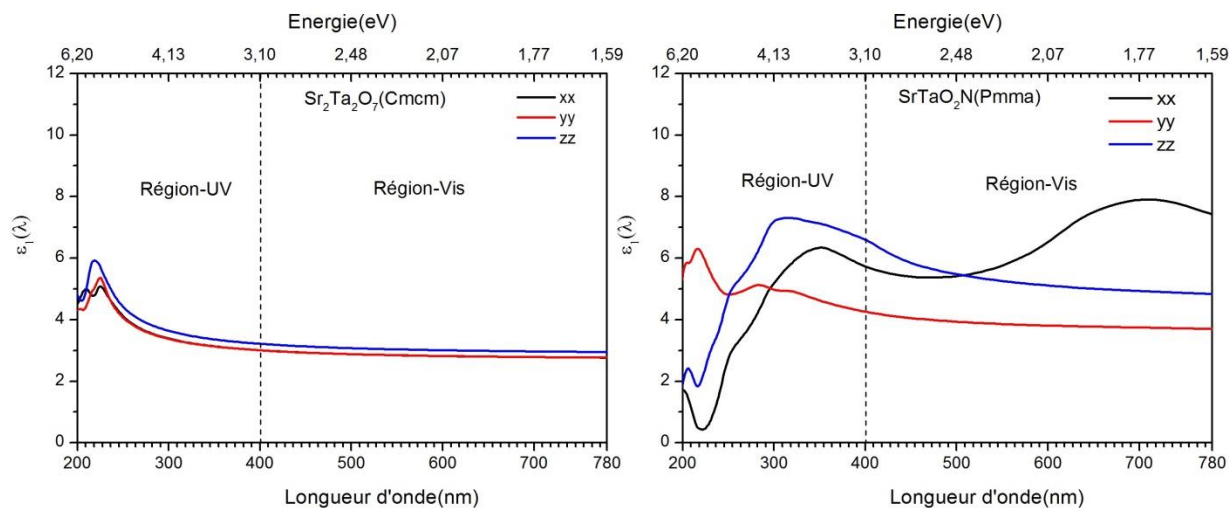


Figure 3.29 la partie réelle de la fonction diélectrique du  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  (Cmcm) et du  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  (Pmma).

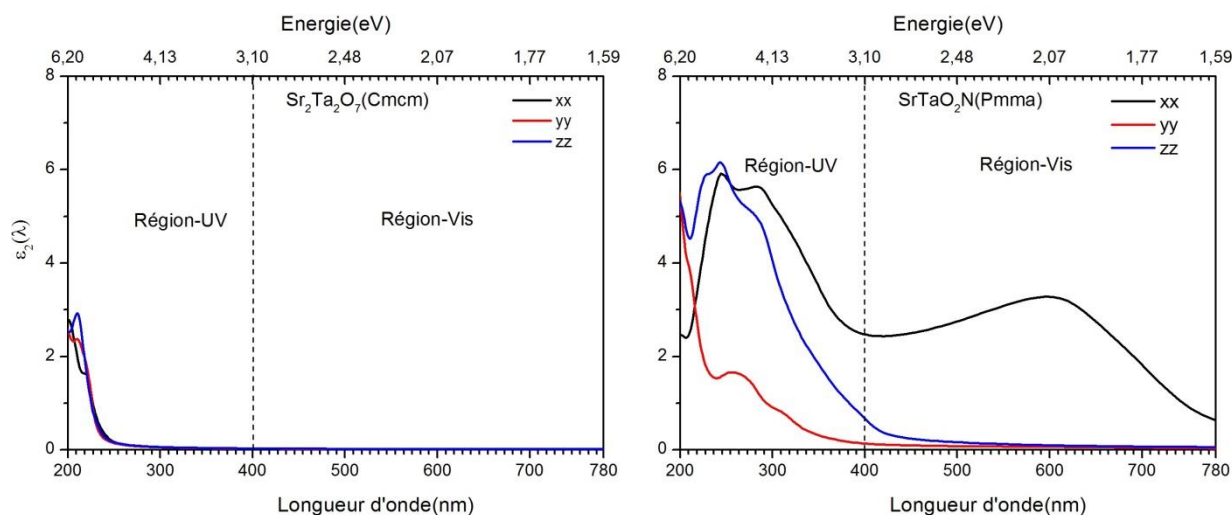


Figure 3.30 la partie imaginaire de la fonction diélectrique du  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  (Cmcm) et du  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  (Pmma).

### 3.4.3.3 La fonction diélectrique du $\text{Ba}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ et du $\text{BaTaO}_2\text{N}$ .

Pour les deux composés  $\text{Ba}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  et  $\text{BaTaO}_2\text{N}$ , le spectre de la partie imaginaire montre que, dans l'intervalle 780 nm à 400 nm, le  $\text{Ba}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  est transparent et ne présente aucune absorption. Entre 400 nm à 300 nm nous observons une légère absorption. Au-dessous de 300 nm, il existe un pic d'absorption situé à 230 nm. Le spectre présente un important bord d'absorption dans la région ultraviolette vers 220 nm. Alors que, le  $\text{BaTaO}_2\text{N}$  montre une importante absorption dans la région visible entre 400 et 780 nm, et la région ultraviolette

entre 200 et 400 nm, accompagnés de trois pics d'absorption situés à 600 nm, 288 nm et 244 nm.

A partir de la partie imaginaire du spectre, le gap optique est de 1.19 eV et de 1.50 eV pour le  $Ba_2Ta_2O_7$  et  $BaTaO_2N$ , respectivement.

Les spectres de la partie réelle de la fonction diélectrique des deux composés  $Ba_2Ta_2O_7$  et  $BaTaO_2N$  sont positifs, où le spectre du  $BaTaO_2N$  est moins positif que celui du  $Ba_2Ta_2O_7$ , donc la réflectivité du  $BaTaO_2N$  est plus importante que celle du  $Ba_2Ta_2O_7$ .

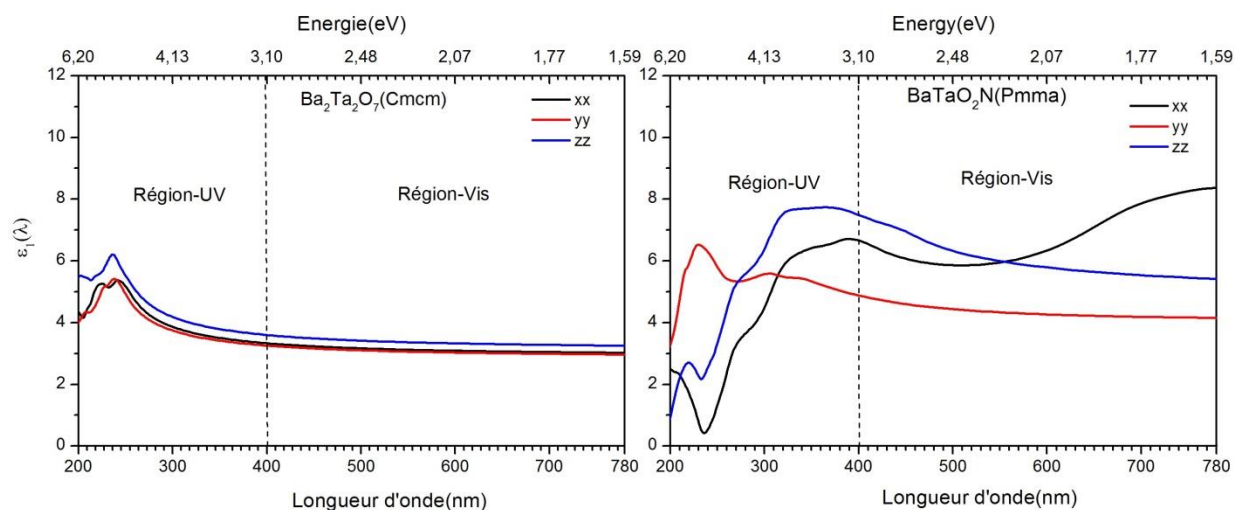


Figure 3.31 la partie réelle de la fonction diélectrique du  $Ba_2Ta_2O_7$ (Cmcm) et du  $BaTaO_2N$ (Pmma).

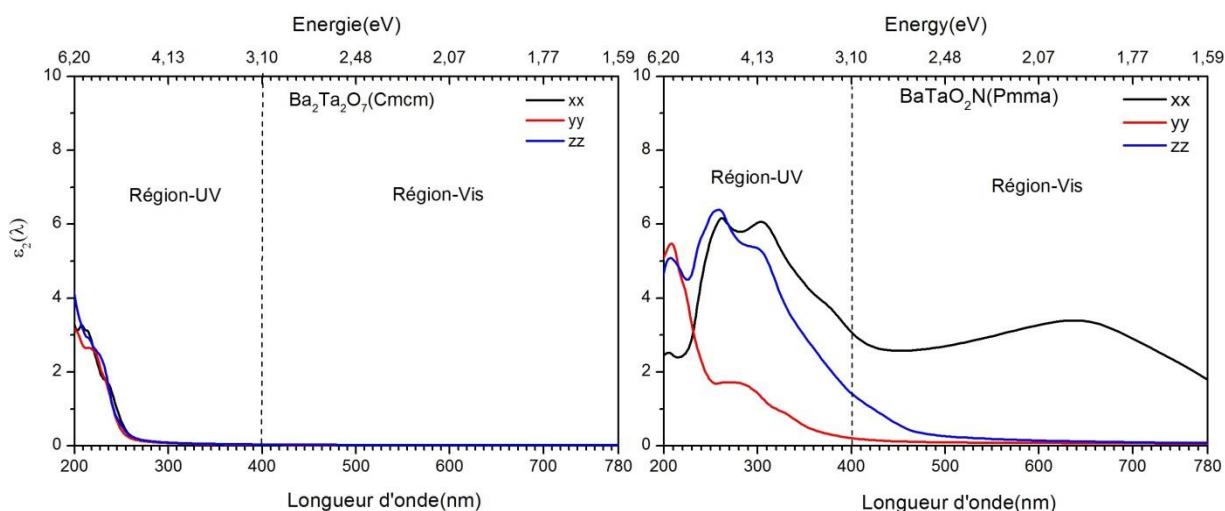


Figure 3.32 la partie imaginaire de la fonction diélectrique du  $Ba_2Ta_2O_7$ (Cmcm) et du  $BaTaO_2N$ (Pmma).

### 3.4.3.4 Conclusion

Les résultats obtenus montrent que les oxynitrides  $\text{CaTaO}_2\text{N}$ ,  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  et  $\text{BaTaO}_2\text{N}$  adaptent un gap optique réduit par rapport à leurs oxydes  $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  et  $\text{Ba}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ , respectivement. Cette réduction remarquable qui est traduite par un décalage de la bande d'absorption de la région UV vers la région visible, est attribuée au transfert de charge des deux états 2p de l'azote et de l'oxygène associés vers les états 5d du tantale. Par conséquent, ces oxynitrides se caractérisent par différentes coloration. Donc, nous confirmons l'origine de la coloration des oxynitrides contre la transparence des oxydes.

Ainsi, nous pouvons déduire que les oxynitrides sont des matériaux très prometteurs dans le domaine optique à cause de leurs propriétés optiques intéressantes dans la région UV-visible.

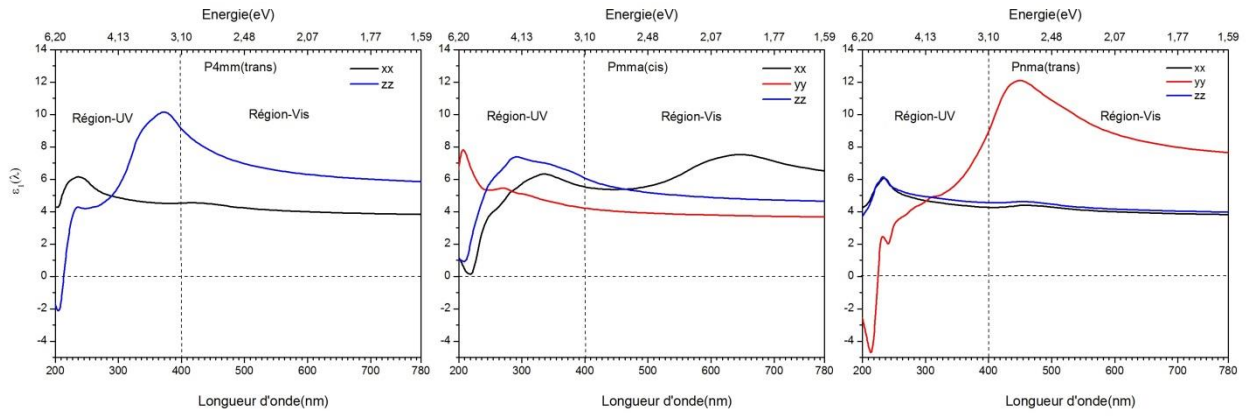
## 3.4.4 Effet de l'arrangement des atomes d'azote dans les oxynitrides

En ce qui concerne l'arrangement des atomes d'azote dans les trois oxynitrides  $\text{CaTaO}_2\text{N}$ ,  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  et  $\text{BaTaO}_2\text{N}$ , la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de la longueur d'onde (et en fonction de l'énergie) sont représentées sur les Figure 3.33-Figure 3.38.

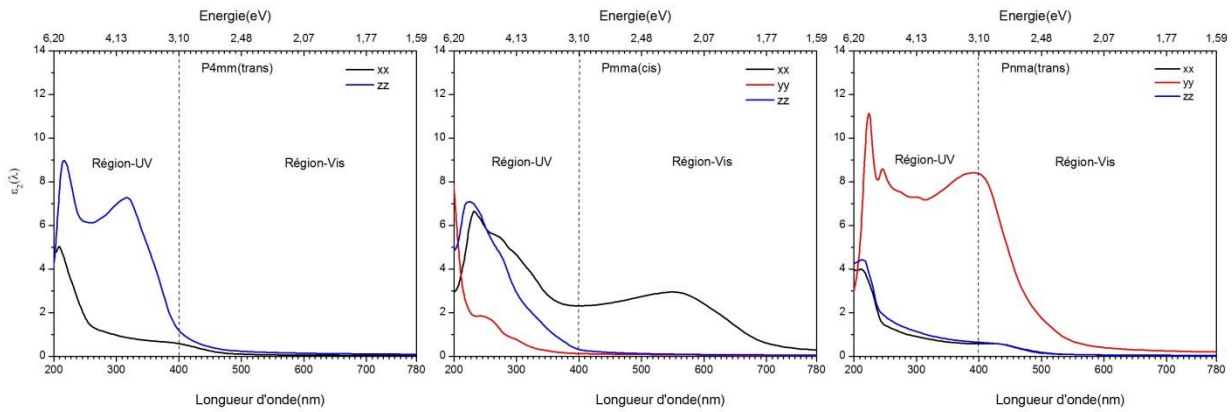
### 3.4.4.1 La fonction diélectrique de l'oxynitride $\text{CaTaO}_2\text{N}$

A partir des spectres de la partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\varepsilon_2(\omega)$  des trois structures P4mm, Pmma et Pnma du  $\text{CaTaO}_2\text{N}$ , nous remarquons que les deux structures P4mm et Pnma sont transparentes dans l'intervalle 780 nm à 500 nm et 780 nm à 700 nm, respectivement. Tandis qu'il y a une légère absorption des trois structures P4mm, Pmma et Pnma dans l'intervalle 500 à 400 nm, 780 à 700 et 700 à 600 nm, respectivement. Alors que, l'absorption est importante dans l'intervalle 400 à 200 nm, 700 à 200 nm et 400 à 200 nm pour les trois structures P4mm, Pmma et Pnma, respectivement.





**Figure 3.33** la partie réelle de la fonction diélectrique du  $\text{CaTaO}_2\text{N}$  dans les structures P4mm, Pmma et Pnma.



**Figure 3.34** la partie imaginaire de la fonction diélectrique du  $\text{CaTaO}_2\text{N}$  dans les structures P4mm, Pmma et Pnma.

La structure P4mm illustre deux pics situés à 315 nm et 217 nm. Tandis que, les deux structures Pmma et Pnma dévoilent trois autres pics situés à 584 nm, 264 nm et 232 nm, et à 394 nm, 250 nm et 223 nm, respectivement.

A partir du spectre de la partie imaginaire, les gaps optiques des trois structures P4mm, Pnma et Pmma sont de 2.32 eV, 2.32 eV et 1.84 eV, respectivement.

On remarque que le bord d'absorption des deux structure Pmma et Pnma est déplacé vers la région visible par rapport à la structure P4mm.

Les spectres de la partie réelle de la fonction diélectrique des deux structures P4mm et Pmma se déplacent vers des valeurs négatives par rapport à la structure Pmma pour des niveaux

énergie plus élevés, indiquant que la réflectivité est importante pour ces deux structures dans la région ultraviolette.

### 3.4.4.2 La fonction diélectrique de l'oxynitrure SrTaO<sub>2</sub>N

Pour les trois structures P4mm, I4/mcm et Pm<sub>3</sub>m du SrTaO<sub>2</sub>N, les spectres de la partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\varepsilon_2(\omega)$  montrent que les deux structures P4mm et I4/mcm sont transparentes dans l'intervalle 780 nm à 500 nm et 780 nm à 700 nm, respectivement, accompagnée d'une légère absorption dans l'intervalle 500 nm à 400 nm et 700 nm à 600 nm, respectivement. Alors que, l'absorption est importante pour les trois structures P4mm, I4/mcm et Pm<sub>3</sub>m dans l'intervalle 400 à 200 nm, 780 à 200 nm et 400 à 200 nm, respectivement.

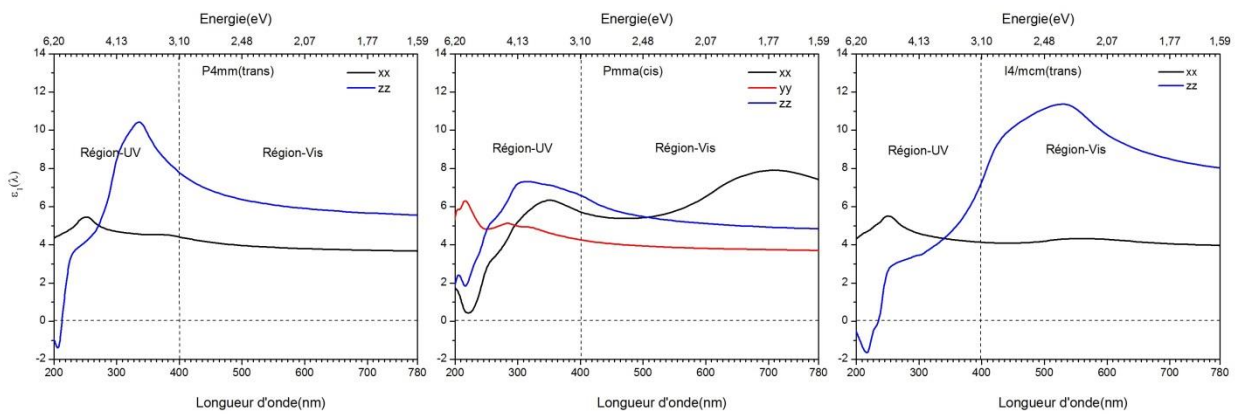


Figure 3.35 la partie réelle de la fonction diélectrique du SrTaO<sub>2</sub>N dans les structure P4mm, Pm<sub>3</sub>m et I4/mcm.

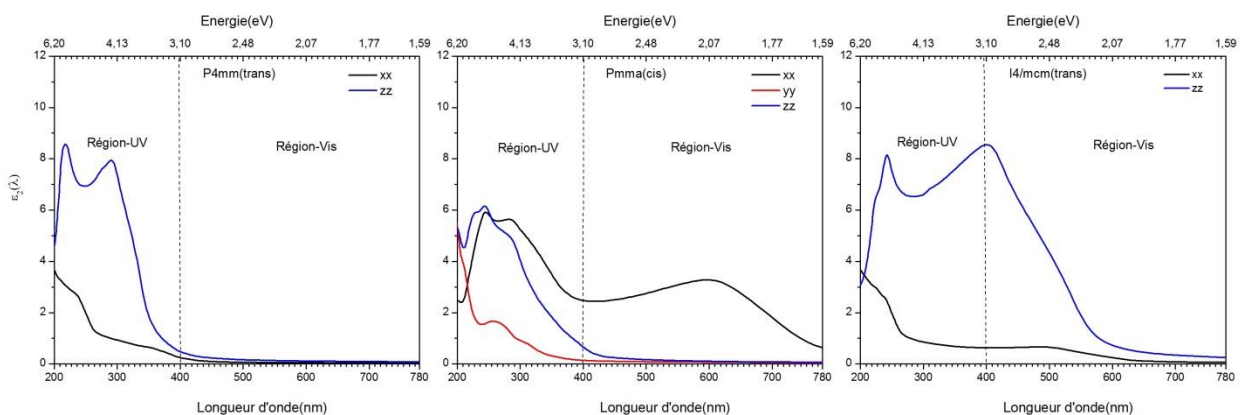


Figure 3.36 la partie imaginaire de la fonction diélectrique du SrTaO<sub>2</sub>N dans les structures P4mm, Pm<sub>3</sub>m et I4/mcm.

Les deux structures P4mm et I4/mcm révèlent deux pics situés à 215 nm et 290 nm, et 240 nm et 398 nm, respectivement. Tandis que, la structure Pmma provoque trois pics situés à 244 nm, 288 nm et 596 nm.

A travers le spectre de la partie imaginaire, les gaps optiques des trois structures P4mm, I4/mcm et Pmma sont de 2.40 eV, 1.90 eV 1.79 eV, respectivement.

Nous constatons que le bord d'absorption dans les deux structure I4/mcm et Pmma est déplacé vers la région visible par rapport à la structure P4mm.

Les spectres de la partie réelle de la fonction diélectrique des deux structures P4mm et I4/mcm se déplacent vers des valeurs négatives par rapport à la structure Pmma pour les niveaux d'énergie plus élevés, révélant ainsi une réflectivité importante pour ces deux structures dans la région ultraviolette.

### 3.4.4.3 La fonction diélectrique de l'oxynitride BaTaO<sub>2</sub>N

Dans le cas des trois structures P4mm, I4/mcm et Pmma du BaTaO<sub>2</sub>N, les spectres de la partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\epsilon_2(\omega)$  indiquent que la structure P4mm est transparente dans l'intervalle 780 nm à 700 nm. Tandis qu'il y a une légère absorption de la structure P4mm dans l'intervalle 700 à 500 nm. Alors que, l'absorption est importante pour les trois structures P4mm, I4/mmm et Pmma dans l'intervalle 500 à 200 nm, 780 à 200 nm et 780 à 200 nm, respectivement.

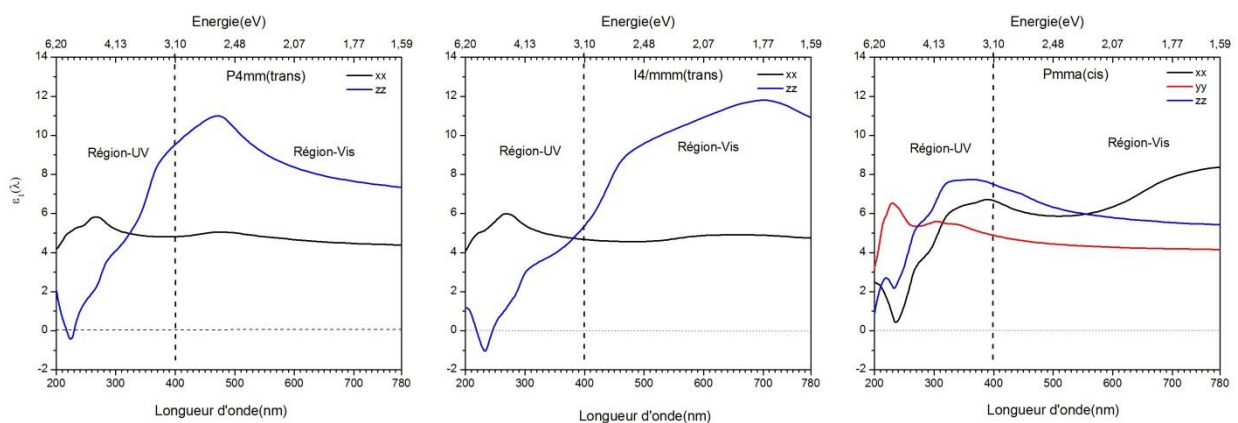
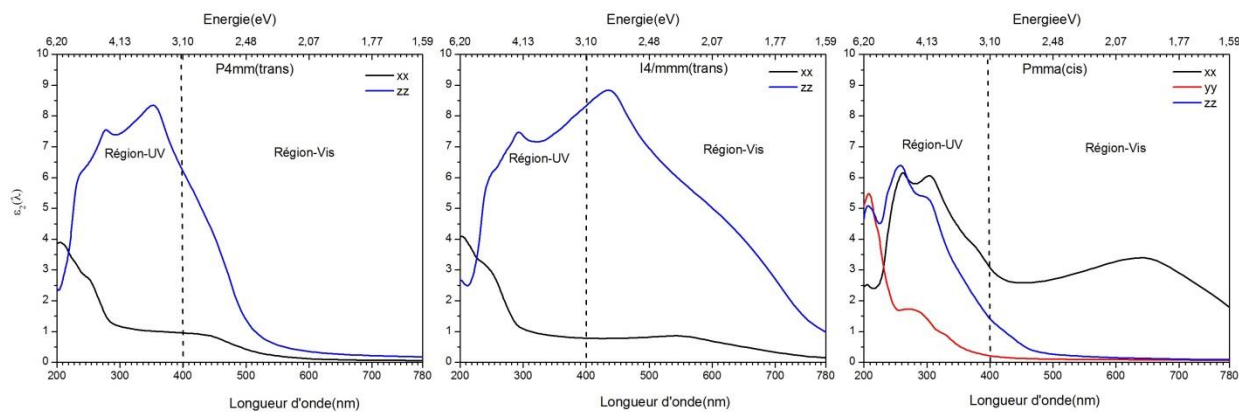


Figure 3.37 la partie réelle de la fonction diélectrique du BaTaO<sub>2</sub>N dans les structures P4mm, I4/mmm et Pmma.



**Figure 3.38** la partie imaginaire de la fonction diélectrique du  $\text{BaTaO}_2\text{N}$  dans les structures P4mm, I4/mmm et Pmma.

Nous distinguons deux pics pour les deux structures P4mm et I4/mmm situés à 275 nm et 354 nm, et 291 nm et 438 nm, respectivement. Tandis que, la structure Pmma se caractérise par trois pics situés à 262 nm, 300 nm et 644 nm.

A partir du spectre de la partie imaginaire, les gaps optiques des trois structures P4mm, I4/mmm et Pmma sont de 1.85 eV, 1.58 eV 1.50 eV, respectivement.

Nous remarquons également que le bord d'absorption des deux structure I4/mmm et Pmma est déplacé vers la région visible par rapport à la structure P4mm.

Nous constatons que les trois composés  $\text{CaTaO}_2\text{N}$ ,  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  et  $\text{BaTaO}_2\text{N}$  présentent une absorption efficace dans la région UV-visible dans les structures Pmma(trans), I4/mcm(trans) et I4/mmm(trans), respectivement.

Les spectres de la partie réelle de la fonction diélectrique des deux structures P4mm et I4/mmm des trois composés se déplace vers des valeurs négatives par rapport à la structure Pmma pour les niveaux d'énergie plus élevés, indiquant que la réflectivité est importante pour les deux structures P4mm et I4/mmm dans la région ultraviolette.

#### 3.4.4.4 Conclusion

Les résultats obtenus montrent que l'ordre des atomes d'azote dans l'octaèdre des trois oxynitrides  $\text{CaTaO}_2\text{N}$ ,  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  et  $\text{BaTaO}_2\text{N}$  est déterminant sur leurs propriétés optiques. Ce changement considérable des propriétés optiques est attribué essentiellement à la nature du transfert de charge entre les états 2p de l'azote et les états 5d du tantale selon la configuration de l'octaèdre (trans/cis). Ainsi, nous pouvons déduire que l'ordre des atomes d'azote dans l'octaèdre  $\text{TaO}_4\text{N}_2$  joue un rôle considérable dans l'amélioration des propriétés optiques, tels que le gap optique, l'absorption et la réflectivité des oxynitrides dans la région UV-visible.

### 3.5 Références

- [1] F. Tran et P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, pp. 226401-04, 2009.
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvanicka et J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties, Vienna University of Technology, vol. 102, 2001, pp. 226401-04.
- [3] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou et K. Burke, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 136406, 2008.
- [4] F. D. Murnaghan., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, vol. 30, p. 244–247, 1944.
- [5] K. Page, *Chem. Mater.*, vol. 19, pp. 4037-42, 2007.
- [6] D. Bodie et H. Shi-Ming, *Structure and Chemistry of Crystalline Solids*, Springer, 2006.
- [7] M. Yusuke, W. Hajime et Y. Kunio, *CrystEngComm*, vol. 15, pp. 8133-8138, 2013.
- [8] N. Ishizawa, F. Marumo, T. Kawamura et M. Kimura, *Acta Crystallogr., Sect. B*, vol. 32, p. 2564 – 2566, 1976.
- [9] E. Günther, R. Hagenmayer, M. Jansen et Z. Anorg., *Allg. Chem.*, vol. 626, pp. 1519-1525, 2000.
- [10] Y.-I. Kim, P. M. Woodward, K. Z. Baba-kichi et C. W. Tai, *Chem. Mater.*, vol. 16, pp. 1267-1276, 2004.
- [11] D. Oka et H. Yasushi, *Scientific Reports*, pp. 1-6, 2014.
- [12] H. Yasuhiro, S. Yoshiki, K. Hideki et K. a. A. K. Hisayoshi, *Chem. Mater.*, vol. 20 (4), p. 1299–1307, 2008.
- [13] I. W. Yab, L. Predrag, H. Geoffroy, P. Kristin et C. Gerbrand, *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, pp. 157-168, 2013.
- [14] S. Ikeda, M. Fubuki, Y. K. Takahara et a. M. Matsumura, *Appl. Catalysis*, vol. 186, p. A 300, 2006.
- [15] A. Kasahara, K. Nukumizu, G. Hitoki, T. Takata, N. Kondo, M. Hara, K. Kobayashi et H. Domen, *J. Phys. Chem. A*, vol. 106, p. 6750, 2002.
- [16] O. Florian, N. Robert, K. Roberto et H. Dietrich, *Materials Research Bulletin*, vol. 73, p. 276–283, 2016.
- [17] Y. Fumiaki, K. Sekizawa, K. Maeda et O. Ishitani, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7,

- pp. 13092-13097, 2015.
- [18] L. Peng, N. Jawad, A. Rajeev et P. Biswarup, *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, p. 5043 – 5050, 2013.
- [19] A. Kudo, H. Kato et S. Nakagawa, *J. Phys. Chem. B.*, vol. 104, p. 571 – 575, 2000.
- [20] S. J. Clarke, K. A. Hardstone, C. W. Michie et M. J. Rosseinsky, *Chem Mater*, vol. 14, pp. 2664-2669, 2002.
- [21] Y. I. Kim et E. Lee, *J Ceram Soc Jpn*, vol. 119, pp. 371-374, 2011.
- [22] R. M. F. Pors, Y. Laurent, P. Bacher et G. Roult, *Mat. Res. Bull.*, vol. 23, pp. 1447-1450, 1988.
- [23] F. Bassani et G. Pastroi, *Electronic States and Optical Transitions in Solids*, Pergamon: Press, Oxford, 1973.
- [24] F. Bassani, G. Pastori Parravicini et R. A. Ballinger, *Electronic states and optical transitions in solids*, vol. Vol. 8, Pergamon Press, 1975.

# **Conclusion Générale**

A travers cette étude, nous avons contribué à la détermination des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde pyrochlore  $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  et des oxydes wébérite  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  et  $\text{Ba}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  et leurs oxynitrides pérovskite  $\text{CaTaO}_2\text{N}$ ,  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  et  $\text{BaTaO}_2\text{N}$ , en utilisant la méthode FP-LAPW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), tout en prenant en considération l'Approximation Généralisée du Gradient (GGA-PBEsol) ainsi que les corrections de Tran et Blaha par modification de la solution proposée par Becke et Johnson (TB-mBJ).

Au début, nous avons procédé au calcul de l'énergie totale dont nous avons déduit les propriétés structurales tels que les paramètres de maille et le module de compressibilité, ce qui nous a permis par la suite de déterminer les propriétés électroniques et optiques des oxydes et des oxynitrides.

En examinant les résultats obtenus, nous avons constaté que:

- L'approximation GGA-PBEsol donne de bons résultats des paramètres de maille en très bon accord avec les données expérimentales.
- l'approximation TB-mBJ est une approximation très puissante pour le calcul des propriétés électronique et optiques tels que le gap (largeur de la bande interdite) des composés étudiés.
- L'étude des propriétés structurales montre que l'espace de groupe cristallographique des oxydes et les oxynitrides dépendent fortement de l'environnement octaédrique (selon la distribution des anions dans l'octaèdre).
- L'étude des propriétés électroniques de ces composés a révélé que ces matériaux sont en majorité des semi-conducteurs à gap direct, où le gap des oxynitrides est réduit par rapport à celui des oxydes. Ainsi, les résultats de la densité d'état totale et partielle nous ont permis d'identifier la nature des interactions d'échange entre les états 2p des anions (oxygène/azote) et les états 5d du tantale. Cette interaction d'échange nous a permis d'expliquer le caractère nettement covalent de la liaison Ta-N que celle du Ta-O dans l'octaèdre des oxynitrides, ce qui conduit à améliorer des propriétés électroniques et optiques des oxydes parents.
- L'investigation des propriétés optiques des oxydes et de leurs oxynitrides a montré que le gap optique des oxydes se localise dans la région UV entre 200–400 nm, tandis que les oxynitrides exhibent un gap optique qui se localise dans la région visible entre 400–780 nm.
- La configuration cis est plus favorable énergétiquement que la configuration trans dans l'octaèdre des oxynitrides.



- L'arrangement des atomes d'azote dans l'octaèdre des trois oxynitrures pérovskite permet de contrôler de la bande interdite (gap) électronique et optique dans les oxynitrures pérovskite.

Enfin, nous pouvons déduire que la substitution de l'anion d'oxygène par l'anion de l'azote dans les oxydes pyrochlore ou wébérinite conduit à des oxynitrures pérovskites avec des propriétés électroniques et optiques très intéressantes dans la région visible, et que l'effet de l'ordre des atomes d'azote dans les oxynitrures joue un rôle considérable pour l'amélioration de leurs propriétés électroniques et optiques dans la région visible.

Dans l'avenir, il serait souhaitable d'approfondir l'étude de la substitution anionique sur les propriétés structurales, électroniques et optiques en choisissant d'autres éléments tels que le carbone et le fluor, qui sont proches de l'oxygène dans le tableau périodique.

## ملخص :

إن هذا العمل يدخل في إطار دراسة أكسيد و أوكسينيتريد المواد. لأنها تنتمي إلى مجموعة واسعة من الهياكل، وهذه المركبات معروفة بخصائصها الفيزيائية الجديرة بالذكر. بفضل مرونة الشبكة البلورية للأكاسيد الأم (البيروكولور أو ويبيريت)، فمن الممكن القيام باستبدالات أنيونية، مما يؤدي إلى تشكيل مركبات جديدة تسمى أوكسينيتريد بيروفسكيت. إن الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير استبدال أنيون الأكسجين بواسطة أنيون النيتروجين على الخصائص الهيكلية المرتبطة بالتغيرات في خصائصها الفيزيائية و الكيميائية. و من بين هذه المواد، أجرينا دراسة نظرية مقارنة بين الأوكسينيتريد بيروفسكيت  $ATaO_2N$  (A = Ca, Sr و Ba) و أكاسيدهم الأم  $A_2Ta_2O_7$  (A = Ca, Sr و Ba).

**الكلمات المفتاحية:** أكاسيد البيروكولور، أكاسيد ويبيريت، أوكسينيتريد بيروفسكيت، الاستبدال الأنيوني، الترتيب أنيوني، الخصائص الإلكترونية، الخصائص البصرية، نظرية الكثافة الوظيفية (DFT).

## Résumé :

Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'étude des matériaux oxyde et oxynitride. Par leur large gamme de structures, ces composés sont connus par leurs propriétés physiques remarquables. Grâce à la flexibilité de la maille cristalline des oxydes parents (type pyrochlore ou wébérite), il est possible de leur réaliser des substitutions anioniques, qui entraînent la formation de nouveaux composés qu'on appelle oxynitrides pérovskites. Le but est d'étudier l'influence de la substitution des anions d'oxygène par des anions d'azote sur les propriétés structurales associées à des changements de leurs propriétés physiques et chimiques. Parmi ces matériaux, nous avons mené une étude théorique comparative des oxynitrides pérovskite  $ATaO_2N$  (A=Ca, Sr et Ba) avec leurs parents oxydes  $A_2Ta_2O_7$  (A=Ca, Sr et Ba).

**Mots clés :** Oxydes pyrochlore, Oxydes wébérite, Oxynitrides pérovskite, Substitutions anioniques, Ordre anionique, Propriétés électronique, Propriétés optiques, Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

## Abstract :

This work is part of the study of oxide and oxynitride materials. Because of their wide range of structures, these compounds are known for their remarkable physical properties. Favour to the flexibility of the crystalline mesh of the parent oxides (pyrochlore or Weberite type), it is possible to carry out anionic substitutions, which lead to the formation of new compounds called perovskite oxynitrides. The aim is to study the influence of oxygen anion substitution by nitrogen anions on the structural properties associated with changes in their physical and chemical properties. Among these materials, we carried out a comparative theoretical study of the perovskite oxynitrides  $ATaO_2N$  (A = Ca, Sr and Ba) with their parent oxides  $A_2Ta_2O_7$  (A = Ca, Sr and Ba).

**Keywords:** Pyrochlore oxides, Weberite oxides, Perovskite oxynitrides, Anionic substitutions, Anionic order, Electronic properties, Optical properties, Density Functional Theory (DFT).