N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

Thèse de Doctorat de 3ème Cycle

Présentée par :

Mlle DJEBARI Khadidja

Domaine : sciences de la matière

Filière : physique

Intitulé de la formation : Physique de la Matière Condensée

Les propriétés ferroélectriques des oxynitrures de pérovskites : Etude de premier principe.

Soutenue le / /2022

Devant le jury composé de :

Président : *Pr. ABBAR Boucif*	***Prof. Univ. de Sidi Bel Abbes***
Examinateurs :	
Pr. BAGHDAD Rachid	***Prof. Univ. de Tiaret***
Dr. DRIEF Faiza	***MCA. Univ. de Sidi Bel Abbes***
Directeur de thèse :	
Dr. DAHANI Ameur	***MCA. Univ. de Saïda***
Co-Directeur de thèse:	
Pr. ZAOUI ALI	***Prof. Univ. de Sidi Bel-Abbès***

Année universitaire : *2022/2023*

Résumé

Les matériaux pérovskites oxynitrures synthétisés présentent des propriétés très intéressantes, notamment la ferroélectricité, qui permettent leurs utilisations dans diverses applications et les qualifient des candidats très prometteurs pour les matériaux multifonctionnels. Cette étude met en évidence l'utilisation de calcul de premier principe basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité pour mener des enquêtes sur les polarisations en deux groupes d'oxynitrures de type pérovskite. Le premier groupe est A^{3+} B^{4+} $(O_2N)^{7-}$ où A^{3+} = Y, Sc, La, Lu et B^{4+} = Si, Ge, Sn tandis que le second est A^{2+} B^{5+} $(O_2N)^{7-}$ où A^{2+} =Mg, Ca, Sr, Ba et B^{5+} = V, Nb, Ta. Par conséquent, nous avons calculé les paramètres structuraux, l'énergie de formation, le facteur de tolérance, le facteur octaédrique, l'ionicité de la liaison, la spontanéité la polarisation et les bandes interdites. De ce fait, nous en avons déduit (1) que toutes les pérovskites oxynitrures étudiées sont déformées et peuvent être synthétisés, et sont tous des isolants ou des semi-conducteurs, dont certains ont des lacunes énergétiques étroites. (2) Certaines pérovskites présentent des valeurs de polarisation spontanée élevées qui semblent être stimulées par les grands déplacements des cations B loin de leurs positions centrosymétriques, par le rayon ionique inférieur du cation B et le rayon ionique supérieur du cation A du tétragonal Structure pérovskite ABO2N. (3) La polarisation spontanée dans les pérovskites oxynitrures augmente pour une électronégativité plus élevée de Cations B et distance interatomique plus faible entre le cation B et l'anion N. Il a également noté que la polarisation spontanée était plus prononcé dans le groupe de valence A^{3+} B^{4+} $(O_2N)^{7-}$ que celle de A^{2+} B^{5+} $(O_2N)^{7-}$.

Mots clés : L/APW + lo · DFT · Pérovskite oxynitrure · Stabilité structurelle · Polarisation spontanée · Bande interdite

Abstract

Synthesized oxynitride perovskites materials exhibited very interesting properties, in particular ferroelectricity, which allow their uses in various applications and qualify them as very promising candidates for multifunctional materials. This study highlights the use of first-principle calculations based on density functional theory to carry out investigations of spontaneous polarizations into two groups of perovskite-type oxynitrides. The first group is A^{3+} B^{4+} $(O_2N)^{7-}$ where A^{3+} = Y, Sc, La, Lu and B^{4+} = Si, Ge, Sn while the second one is A^{2+} B^{5+} $(O_2N)^{7-}$ where A^{2+} = Mg, Ca, Sr, Ba and B^{5+} = V, Nb, Ta. Therefore, we have computed the structural parameters, formation energy, tolerance factor, octahedral factor, bond ionicity, spontaneous polarization, and band gaps. As a result, we have deduced (1) that all studied oxynitride perovskites are distorted and can be synthesized, and are all insulators or semiconductors, some of which have narrow energy gaps. (2) Some perovskites exhibit high spontaneous polarization values that appear to be stimulated by the large displacements of B-cations away from their centrosymmetric positions, by the lower B-cation ionic radius, and the higher A-cation ionic radius of the tetragonal ABO2N perovskite structure. (3) Spontaneous polarization in oxynitride perovskites increases for higher electronegativity of B-cations and lower interatomic distance between the B-cation and the N-anion. It also noted that spontaneous polarization was more pronounced in the valence group A^{3+} B^{4+} $(O_2N)^{7-}$ than that of A^{2+} B^{5+} $(O_2N)^{7-}$.

Keywords : L/APW + lo · DFT · Oxynitride perovskite · Structural stability · Spontaneous polarization · Band gap

ملخص

أظهرت مواد البيروفسكايت المُصنَّعة من الأوكسينيتريد خصائص مثيرة جدًا للاهتمام ، ولا سيما الطاقة الفيروكهربائية ، والتي تسمح استخداماتهم في مختلف التطبيقات وتأهيلهم كمرشحين واعدين للغاية للمواد متعددة الوظائف. هذه الدراسة تسلط الضوء على استخدام حسابات المبدأ الأول بناءً على نظرية الكثافة الوظيفية لإجراء التحقيقات التلقائية الاستقطاب إلى مجموعتين من أوكسينيتريدات من نوع البيروفسكايت. المجموعة الأولى هي A^{3+} B^{4+} $(O_2N)^{7-}$حيث A^{3+} = Y، Sc، La، Luو B^{4+} = Si، Ge، Sn بينما الثانية هي A^{2+} B^{5+} $(O_2N)^{7-}$حيث A^{2+} = Mg و Ca و Sr و Ba و B^{5+} = V و Nb و Ta. وبالتالي، لقد قمنا بحساب المعلمات الهيكلية ، وطاقة التكوين ، وعامل التسامح ، وعامل ثماني السطوح ، وأيونية الرابطة ، والعفوية الاستقطاب والفجوات الشريطية. نتيجة لذلك ، استنتجنا (1) أن جميع بيروفسكايت الأوكسينيتريد المدروسة مشوهة و يمكن تصنيعها ، وجميعها عوازل أو أشباه موصلات ، وبعضها به فجوات طاقة ضيقة. (2) بعض البيروفسكايت تظهر قيم استقطاب تلقائي عالية يبدو أنها تحفزها عمليات النزوح الكبيرة للكاتيونات B بعيدًا عن مواضعها المركزية ، من خلال نصف قطرها الأيوني السفلي B ، ونصف القطر الأيوني A- الموجب الأعلى من رباعي الزوايا هيكل ABO_2N بيروفسكايت. (3) يزداد الاستقطاب العفوي في بيروفسكايت أوكسينيتريد لزيادة كهرسلبية ب- الكاتيونات والمسافة بين الذرات أقل بين الكاتيون B و N- أنيون. كما لاحظنا أن الاستقطاب العفوي كان أكثر وضوحا في مجموعة التكافؤ A^{3+} B^{4+} $(O_2N)^{7-}$ من A^{2+} B^{5+} $(O_2N)^{7-}$.

الكلمات الدالة · DFT · L / APW + lo :أوكسي نيتريد البيروفسكايت · الاستقرار الهيكلي · الاستقطاب التلقائي · فجوة النطاق.

Je dédie ce travail *:*

A MA TRES CHERE MERE!

Source inépuisable de tendresse, de patience et de sacrifice. Ta prière et ta Bénédiction m'ont été d'un grand secours tout au long de ma vie,,,

Quoique je puisse dire et écrire, je ne pourrais exprimer ma grande affection et ma profonde reconnaissance. J'espère ne jamais te décevoir, ni trahir ta confiance et tes sacrifices.

Puisse Dieu tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et Bonheur.

A MON TRES CHER PERE!

De tous les pères, tu es le meilleur.

Tu as été et tu seras toujours un exemple pour moi par tes qualités humaines, ta persévérance et perfectionnisme.

En témoignage de brut d'années de sacrifices, de sollicitudes

d'encouragement et de prières.

Pourriez vous trouver dans ce travail le fruit de toutes vos peines et tous de vos efforts.

A ma très chère sœur Malika

Tu as été à mes cotés pendant toutes les étapes de ce travail, je t'en suis très reconnaissante. Ce travail ne serait jamais possible sans ton aide. Aucune dédicace ne peut exprimer la profondeur des sentiments fraternels et d'amour, d'attachement que j'éprouve à votre égard. Je vous dédie ce travail en témoignage de ma profonde affection en souvenirs de notre indéfectible union qui s'est tissée au fil des jours. Puisse dieu vous protéger, garder et renforcer notre fraternité

A mon très cher neveu Benaicha Imed

Je te souhaite un avenir plein de joie, de bonheur, de réussite et de sérénité. Je t'exprime à travers ce travail mes sentiments d'amour.

A mes très chers frères Mourad, Tahar et Abdel Aziz,

les mots ne suffisent guère pour exprimer l'attachement,

l'amour et l'affection que je porte pour vous mes fidèles accompagnants dans les moments les plus

délicats de cette vie mystérieuse.

A ma belle sœur ***Fadila*** *et ses petites princesses* ***Bochra*** *et* ***Malek*** *je vous souhaite un avenir plein de joie, de bonheur et de réussite.*

A la mémoire de mes grands parents.

A mes idoles A.Zaoui et S.Kacimi

Vous m'avez accueilli les bras ouverts. Je vous dédie ce travail en témoignage de mon grand respect et mon estime envers vous. Pour vos conseils et votre soutient moral. J'implore dieu qu'il vous apporte bonheur et santé

A mes très chèrs amis ***G.Di.Giovanni, I.Bousmaha, S.Krishnan, H.Adjhir , S.Kettaf, A.Belmokhtar, L.Tekrity, D.Gutovskiy, M.Poustie, A.Hassan, M.Misbah, D.Stojanović, D.Rajha, E.Akl, C.Semaan, A.Reza, F.Kezouit, G.Corrado, M.Rahal et N.Benlahcenne***

Vous m'avez toujours écouté attentivement et aidé inlassablement, j'espère que cet œuvre pourra vous exprimer mon profond respect

A mes collegues de Teamwhale

Trouvez ici l'assurance de mon profond respect et de mon fidèle attachement. Que ce travail soit pour vous un modeste témoignage de ma profonde affection

A tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de continuer .....

Remerciements

*Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Physique Computationnelle des Matériaux (**LPCM**) affilié à l'Unité de Recherche des Matériaux de l'Université de Sidi Bel Abbes, sous la direction du Professeur **Ali ZAOUI**, qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.*

*Je voudrais tout d'abord remercier **Allah,** le tout puissant, le miséricordieux, de m'avoir donné la santé et de m'avoir guidé pour l'accomplissement de ce travail.*

*Je tiens tout particulièrement à exprimer mon immense gratitude à Mr. **Ameur DAHANI** mon directeur de thèse, qui a supervisé ce travail de recherche dont il est l'initiateur qui a guidé ma recherche pendant des années avec beaucoup de présence et de disponibilité. Il a mis à mon service ses multiples compétences, son savoir et sa grande patience, et son éternelle bonne humeur et qui a répondu à mes questions assez rapidement. Je voudrais également le remercier pour son empathie et son grand sens de l'humour. En témoignage de mon profond sentiment de respect, je ne trouve pas assez de mots pour exprimer ce que je ressens d'estime et de reconnaissance que je tiens à lui présenter.*

*Ma profonde gratitude et mes sincères remerciements s'adressent particulièrement au mon co-directeur professeur **Ali ZAOUI**. Il m'est particulièrement agréable de lui exprimer toute ma gratitude pour les conseils et les encouragements et je suis très reconnaissante de m'avoir orientée tout au long de ce travail et de m'avoir encouragé sans*

relâche. Je le remercie pour toute l'attention et la compréhension dont elle a fait preuve.

Je tiens à remercier Pr. ***ABBAR Boucif*** *professeur à l'Université de Sidi Bel Abbes, qui me fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse.*

Je tiens à remercier Pr. ***BAGHDAD Rachid*** *professeur à l'Université de Tiaret et Dr.* ***DRIEF Faiza*** *maître de conférences à l'Université de Sidi Bel Abbes, d'avoir acceptés d'examiner ce travail et me fait l'honneur de participer au jury.*

Je tiens aussi à remercier Mme ***Salima KACIMI****, professeur à l'université de djillali liabes à Sidi bel abbes, J'ai été touché par la bienveillance et la sympathie avec laquelle vous m'avez accueilli. Veuillez accepter ma profonde gratitude pour l'aide considérable que vous m'avez apporté.*

Je remercie également Mr. ***Mostefa DJERMOUNI*** *Maître de conférences au centre universitaire de Relizane pour sa générosité scientifique et sa présence. Ainsi, je tiens également à exprimer mes remerciements aux membres du Laboratoire de Physique Computationnelle des Matériaux (****LPCM****) de l'Université de Sidi Bel Abbès.*

Je remercie également ***Mr. Khaled DINE****. Ce travail est une occasion pour moi d'apprécier vos qualités humaines et professionnelles. Qu'il me soit permis de vous remercier et de vous exprimer mon estime et profond respect.*

Ma reconnaissance va à ceux qui ont plus particulièrement assuré le soutien affectif de ce travail doctoral : ma famille. La période de préparation de cette thèse a été parfois un moment difficile pour mes proches. Elle est très preneuse de temps ! Et j'avoue que je n'ai pas consacré le temps qu'ils le méritent. J'ai pu compter sur l'aide de mes parents, ma sœur, mes frères et ma belle sœur. Ils ont toujours cru en moi et j'espère être toujours à leur hauteur. Un remerciement spécial pour mon père, ma mère et ma très chère sœur, que sans eux, je n'aurai jamais eu l'opportunité de continuer mes études et effectuer cette thèse.

Merci…

Table de Matière

Introduction générale 00
Bibliographie 04
I. Généralités sur la ferroélectricité et les pérovskites ferroélectriques 05
I.1. Généralités sur les Pérovskites 06
I.1.1.Structure Cristalline 06
I.1.2.Les types des pérovskites 07
- Les pérovskites doubles :..... 07
- Les pérovskites en couches..... 07

I.1.3.Propriétés..... 08
- Propriétés diélectriques 08
- Propriétés optiques 08
- Propriétés ferroélectriques 09
- La supraconductivité 09
- La piézoélectricité 10
- La multiferroïcité 10
- Magnétorésistance..... 10
- Propriétés catalytique 11

I.1.4.Applications 11
I .2 Les oxynitrures des pérovskites..... 12
I .2 .1.La structure cristalline..... 12
I .2 .2.Propriétés et applications..... 13
I .3 les propriétés des matériaux ferroélectrique..... 13
I .3.1.Définition:..... 13
I .3.2 Historique 14
I .3.3 Les applications des matériaux ferroélectriques..... 15

I .3.4 Classes cristallines 16
I.3.5 La piézoélectricité 17
I.3.6 La pyroélectricité 18
I.3.7 La ferroélectricité 18
I.3.8 Le cycle d'hystérésis ferroélectrique 20
I.3.9 La polarisation spontanée et le mécanisme de polarisation 21
- Polarisation électronique Pe 22
- Polarisation ionique ou atomique Pa 22
- Polarisation par orientation (dipolaire) Po 22
- Polarisation par charge d'espace Pc 22

I.3.10 La permittivité diélectrique 23
I.3.11 La transition de phase d'un matériau ferroélectrique 26
I.4 Conclusion 27
Bibliographies 28

II. Méthode & concepts 31
II. 1. Introduction 32
II. 2. Résolution de l'équation de Schrödinger (procédure classique) 33
II. 2. 1. Identification des différentes contributions présentes dans l'Hamiltonien 33
II. 2. 2. Approximation de Born-Oppenheimer 35
II. 2. 3. Principe variationnel…. 35
II. 3. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) 36
II. 3. 1. La densité électronique 36
II. 3. 2. Premier théorème de Hohenberg-Kohn : $E = E[\rho]$ 38
II. 3. 3. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn : Principe variationnel 40
II. 3. 4. Equations de Kohn-Sham 41
II. 4. Traitement de l'échange et de la corrélation 46

II. 4. 1. Justification de l'approche de Hohenberg et Kohn 46
II. 4. 2. Trous d'échange et de corrélation 46
II. 4. 3. L'Approximation de la Densité locale (LDA) 47
II. 4. 4. L'Approximation du gradient généralisé (GGA) 47
II. 5. La DFT+U 47
II. 6. La self –Consistance dans les calculs de la DFT 50
II. 7. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) 51
II. 7. 1. Introduction 51
II. 7. 2. Caractéristiques générales de la méthode FLAPW 52
II. 7. 3. Méthode des ondes planes augmentées (APW) 54
II. 7. 4. Les bases de (FP-LAPW) 56
II. 7. 5. Les rôles des énergies de linéarisation El 57
II. 7. 6. Les fonctions radiales non relativistes 58
II. 8. Amélioration de la méthode (FP-LAPW) 58
II. 8. 1. Les fenêtres d'énergies multiples 58
II. 8. 2. Développement en orbital local 59
II. 9. Code Wien2*k* 60
II. 9. 1. L'initialisation 60
II. 9. 2. Le calcul auto-cohérent (ou self-consistant) 60
Bibliographies 62

III. Résultats & discussions 64
III. Etude de premiers principes de la polarisation spontanée dans les oxynitrures des pérovskites $A^{3+}B^{4+}(O_2N)^{7-}$ et $A^{2+}B^{5+}(O_2N)^{7-}$ 64
III.1. Introduction 65
III.2. Outils de calcul 68
III.3. Etude structurale 69

III.4 Substitution et structure de l'oxynitrure pérovskites 73
III.5 L'Etude de polarisation spontanée 79
III.5.1 Effet de la taille de la structure 85
III.5.2 Effet des distances interatomiques 86
III.5.3 Effets d'électronégativité et du rayon ionique 90
III.5.4 Effet de la déformation octaédrique sur la polarisation 91
III.6 Propriétés optiques des pérovskites oxynitrures 94
III.7. Conclusion 96
Bibliographies 97
Conclusions & Perspectives 102

Liste des Tableaux

CHAPITRE I: Généralités sur la ferroélectricité et les pérovskites ferroélectriques

Tableau.I.1. Propriétés physiques de certains composés présentant la structure de type pérovskites……..……12

Tableau.I.2 : Propriétés physiques de certains composés présentant la structure de type oxynitrures des pérovskites……..… 13

Tableau.I.3: Principaux matériaux ferroélectriques et historique ……...……....15

CHAPITRE II: Méthodes & Concepts

Tableau (II. 1): Comparaison du système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur à un système équivalent d'électrons indépendant dans un potentiel effectif.……41

CHAPITRE III: Résultats & Discussions

Tableau.III.1. : Paramètres structuraux calculés (constante de réseau a (en Å) et c/a), distance interatomique d (en Å) et déplacement atomique z par rapport à la position dans la structure centrosymétrique des composés tétragonales $A^{+3}B^{+4}(O_2N)^{-7}$ du le groupe d'espace P4mm ……...…….……74

Tableau.III.2. Paramètres structuraux calculés (constante de réseau *a* (en Å) et *c/a*), distance atomique *d* (en Å) et déplacement atomique *z* par rapport à la position dans la structure centrosymétrique des composés tétragonales $A^{+2}B^{+5}(O_2N)^{-7}$ du le groupe d'espace P4mm……..…..… 75

tableau.III.3. Calculs des énergies des réactions de décomposition Ed à partir de l'énergie d'équilibre de l'état fondamentale de l'oxynitrure de pérovskite $E(ABO_2N)$ et les énergies des états fondamentaux des composés compétitifs AN et BO_2 de toutes les structures cristallines possibles.……...……..……77

tableau.III.4. Paramètres calculés: Volume de la cellule unitaire V (en Å^3), facteur de tolérance t_{IR}, facteur octaédrique $(r_B/r_{O/N})_{IR}$, ionicité des liaisons $\overline{\chi}$, déformation octaédrique $\Delta\alpha$ ($\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_2$ avec $\alpha_1 = \widehat{NBO}$ et $\alpha_2 = \widehat{OBN}$ en degrés), polarisation spontanée *Pz* (in µC/cm^2), énergie du gap *BG* (in eV) et sa direction dans la zone de Brillouin *BG* dir, énergie de formation E_F (in eV/atm), l'énergie de réaction de décomposition *Ed(eV)*, et la barrière d'énergie de commutation ferroélectrique E_{SB} (eV) des composés tétragonale $A^{+3}B^{+4}(O_2N)^{-7}$ dans le groupe d'espace P4mm……...……..……79

tableau.III.5. Ensemble des paramètres calculés: Volume de la cellule unitaire V (en Å^3), facteur de tolérance t_{IR}, facteur octaédrique $(r_B/r_{O/N})_{IR}$, ionicité des liaisons $\overline{\chi}$, déformation octaédrique $\Delta\alpha$ ($\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_2$ avec $\alpha_1 = \widehat{NBO}$ et $\alpha_2 = \widehat{OBN}$ en degrés), polarisation spontanée *Pz* (in µC/cm^2), énergie du gap *BG* (in eV) et sa direction dans la zone de Brillouin *BG* dir, énergie de formation E_F (in eV/atm), l'énergie de réaction de décomposition *Ed(eV)*, et la barrière d'énergie de commutation ferroélectrique E_{SB} (eV) des composés tétragonale $A^{+2}B^{+5}(O_2N)^{-7}$ dans le groupe d'espace P4mm……..……80

Liste des Figures

CHAPITRE I: Généralités sur la ferroélectricité et les pérovskites ferroélectriques

Figure.I.1 : a structure cubique d'une pérovskite $BaTiO_3$……..…..…….……..06

Figure.I.2 : La structure cristalline de la double pérovskite Sr_2FeMoO_6…….…….....….….07

Figure.I.3 : La structure cristalline deSr_2RuO_4 et $Sr_3Ru_2O_7$ pérovskites ……..……...…..….08

Figure.I.4 : Organigramme des classes cristallines ……..…..……...…….….17

Figure.I.5 : Représentation de l'effet direct (a) et l'effet inverse (b) de la piézoélectricité.……18

Figure.I.6.a : Domaines ferroélectriques dans un matériau céramique ……...19

Figure.I.6.b : Evolution de l'orientation des domaines ferroélectriques sous l'effet d'un champ électrique dans une céramique poly cristalline.……..…...…20

Figure.I.7.a : Cycle d'hystérésis ferroélectrique.……..…….……..21

Figure.I.7.b : Evolution du cycle d'hystérésis électrique en fonction de la température…...…..21

Figure.I.8 : Les différents types de polarisation ……...……..…….23

Fig.I.9 : Phénomènes de dispersion diélectrique associés aux différents types de polarisabilité. Chacune de ces résonances et relaxations traduit une dissipation d'énergie……....25

Figure.I.10 : Evolution de la permittivité diélectrique et de polarisation spontanée P pour une transition du premier ordre (a) et pour une transition du deuxième ordre (b)……..…….27

CHAPITRE II: Méthodes & Concepts

Figure II.1 : Passage d'un problème de (N noyaux + M électrons) à un problème à N électrons34

Figure II 2 : Définition de la densité électronique (représentation schématique)……...37

Figure II.3 : Premier théorème de Hohenberg et Kohn……..…….38

Figure II.4 : Second théorème de Hohenberg et Kohn……..…….38

Figure II.5. Passage d'un problème à N électrons en interaction à un problèmeà N électrons indépendants. ……43

Figure II.6 : Représentation schématique de l'effet de (a) l'échange et de (b) la corrélation…..45

Figure II.7 : Forme du trou d'échange et corrélation (a) et son approximation locale (b) ….....45

Figure II.8 : Le cycle self-consistant de la densité fonctionnelle……..……..51

Figure II.9 : Approximation de la forme du potentiel (Muffin-tin) ……..……..53

Figure II.10 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle. …….……..….54

Figure II.11 : Les fenêtres d'énergie multiple……..……...59

Figure II.12 : L'organigramme du code WIEN……61

CHAPITRE III: Résultats & Discussions

Figure III. 1 : Structure d'une pérovskite tétragonale P4mm représentée par (a) un oxyde de pérovskite élémentaire typique ABO_3, (b) 8 cellules unitaires d'une structure d'oxynitrure de pérovskite ABO_2N, (c) les positions atomiques Wyckoff (les rayons ioniques ne sont pas à l'échelle pour la lisibilité)……...69

Figure III.2 : Différentes structures de l'oxynitrure de pérovskite générées à partir de la structure non centrosymétrique P4mm: (a) différentes distributions d'anions dans deux ordres octaédriques locaux trans-MO_4N_2 et cis-MO_4N_2, (b) les super-cellules générées pour chaque possibilité d'ordre O et N donnant les symétries P4mm et Pmm2 des ordres trans-MO_4N_2 et cis-MO_4N_2
successivement……..……..……..…….71

Figure III. 3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des pérovskites $YSiO_2N$ et $YGeO_2N$ pour les ordres anioniques trans-MO_4N_2 (symétries P4mm et Pmm2) et cis-MO_4N_2 (P4mm et symétries Pmm2)……..……..…….……72

Figure III. 4: Variation du facteur octaédrique $r_B/r_{O/N}$ versus le facteur de tolérance t_{IR} pour différents cations A et B du groupe $A^{3+}B^{4+}(O_2N)^{7-}$ (carré plein) et $A^{2+}B^{5+}(O_2N)^{7-}$ (carré vide). Les oxynitrures de pérovskites avec le même cation A sont représentés de la même couleur

tandis que la variation du cation B est représentée par les chiffres 1, 2 et 3 selon l'accroissement du numéro atomique Z du cation B……. …83

Figure III. 5: Profil énergétique total associé à la polarisation inversion pour une seule cellule unitaire de ABO_2N (En cas de $YGeO_2N$)……..……..……84

Figure III. 6 : Variation de Polarisation spontanée et du rapport *c/a* des deux groupes d'oxynitrures de pérovskites $A^{3+}B^{4+}O_2N$ (fond bleu) et $A^{2+}B^{5+}O_2N$ (fond marron) en fonction de l'accroissement du numéro atomique z des cations A et B……. ……..…..……85

Figure III. 7 : Variation de la polarisation (courbes noirs) et les liaisons interatomiques d_{BN}, d_{BO} et d_{NO} (courbes rouges) dans les oxynitrures de type pérovskite $A^{3+}B^{4+}O_2N$ en fonction de la variation du cation A^{3+} pour différents cations B^{4+} (courbes à gauche) et en fonction de la variation du cation B^{4+} pour différents cations A^{3+} (courbes à droite) ……..……88

Figure III. 8 : Variation de la polarisation (courbes noirs) et les liaisons interatomiques d_{BN}, d_{BO} et d_{NO} (courbes rouges) dans les oxynitrures de type pérovskite $A^{2+}B^{5+}O_2N$ en fonction de la variation du cation A^{2+} pour différents cations B^{5+} (courbes à gauche) et en fonction de la variation du cation B^{5+} pour différents cations A^{2+} (courbes à droite)…… …..…89

Figure III. 9 : Variation de la polarisation, rayon ionique et de l'électronégativité dans les groupes $A^{3+}B^{4+}O_2N$ (fond bleu) et $A^{2+}B^{5+}O_2N$ (fond marron) pour différents éléments chimiques A et B (Elng. = Électronégativité)..…..……..…….……..……..…91

Figure III. 10 : Effet de la déformation octaédrique sur la polarisation Illustration de la déformation octaédrique dans un type pérovskite structure oxynitrure ABO_2N, α1 est l'angle entre l'azote N, le cation B et l'oxygène O ($\widehat{NBO}$), α2 est l'angle entre l'oxygène O, le cation B et N ($\widehat{OBN}$). Les deux angles sont complémentaires (α1 + α2 = 180°) ...…...……...……..……92

Figure III. 11 : Variation de la polarisation et de la déformation octaédrique en fonction de l'augmentation des numéros atomiques Z_A et Z_B pour $A^{3+}B^{4+}O_2N$ (fond bleu) et $A^{2+}B^{5+}O_2N$ (fond marron)…….……..…..……93

Figure III. 12 : : Schéma de principe de la réduction de la bande interdite du composé oxyde Sr_2Ta_2O7 vers l'oxynitrure $SrTaO_2N$, (Ex = Energie du gap).…….……..……95

Introduction générale

La recherche de nouveaux matériaux, susceptibles de posséder des propriétés physico-chimiques intéressantes et utiles dans le domaine industriel a toujours occupé une place de choix parmi les préoccupations des chercheurs et des scientifiques. Parmi ces matériaux recherchés, nous retrouvons les oxydes de pérovskites type ABO_3.

Depuis de nombreuses années, les matériaux à structure pérovskite suscitent l'intérêt de la communauté scientifique. En effet, en raison de la très grande variété de compositions chimiques qu'elles proposent. Les structures pérovskites présentent une large gamme de propriétés physico-chimiques suivant la nature des cations présents au sein de la structure. Celles-ci s'écartent de la symétrie cubique idéale par distorsion de la maille élémentaire. Toutes ces variétés de compositions chimiques et de symétries structurales, font des structures pérovskites d'excellents matériaux multifonctionnels, applicables dans des domaines très variés tels que l'automobile, l'aérospatial, les mémoires…etc.

Les matériaux pérovskites de formule générale ABO_3 sont largement étudiés. La majorité des pérovskites ferroélectriques magnétiques connues contiennent des atomes de Bi ou de Plomb au site *A*, et un atome de métal de transition ayant une orbitale *d* non rempli au site *B* [1]. Le cation *A* conduit à la ferroélectricité tandis que le cation *B* conduit au magnétisme [2]. Dans le même contexte, des composés tels que $BiFeO_3$ [3] et $PbVO_3$ [4] ont été synthétisés et présentent une grande polarisation spontanée ainsi que de grandes températures critiques simultanément avec un ordre de spin antiferromagnétique au site *B* [2]. La modification chimique du site *A* de la structure ABO_3 devrait affecter les propriétés ferroélectriques (FE). Kan et *al*. [5] ont montré qu'une réponse diélectrique améliorée est obtenue dans les composés $BiFeO_3$ dans lesquels Bi est substitué par un élément de terres rares *RE* (*RE* = La, Sm, Gd, Dy, etc.).

L'utilisation du plomb dans la technologie des pérovskites dans le domaine de l'électronique a été marquée par la prise en compte croissante des impacts sanitaires et environnementaux des matériaux utilisés. Ces problèmes liés à la pollution incitent la plupart des pays industrialisés à prendre des mesures pour limiter l'usage des substances toxiques parmi lesquelles le plomb dont la toxicité n'est plus à démontrer. Cette situation a conduit plusieurs laboratoires à travers le monde à entreprendre ces dernières années des recherches poussées de nouvelles solutions solides sans plomb de structure pérovskite possédant des propriétés

diélectriques et piézoélectriques intéressantes. Les pérovskites ont un potentiel d'application variable, les recherches visent à les appliquer comme: têtes d'enregistrement magnétique, stockage de l'énergie, effet de magnétorésistance colossale, utilisation en tant que cathode de pile à combustible à oxyde solide (SOFC), catalyseur de réactions d'oxydo-réduction (catalyse automobile) [6, 7, 8]

Le travail de cette thèse porte sur l'étude des matériaux ferroélectrique de type pérovskite. Les ferroélectrique sont des matériaux essentiels, utilisés dans un large spectre d'applications du fait de leur polarisation électrique spontanée qui peut être renversée par l'application d'un champ électrique externe. Ils appartiennent à une classe de diélectrique solides isolants qui présentent des propriétés physiques telles que la piézoélectricité, la ferroélectricité ou encore forte constante diélectrique. Sous forme de film mince, les matériaux ferroélectriques et, plus largement, ces diélectriques ont été utilisés dans des systèmes de mémoires non volatiles de hautes performances. Des composants basés sur des films ferroélectriques sont également développés pour diverses applications de capteurs, d'actionneurs, …etc.

L'utilisation de la ferroélectricité a été exploitée dans de nombreuses technologies puisqu'il est possible d'inverser la polarisation. Néanmoins, le problème majeur qui peut affecter les performances de l'intégration des matériaux ferroélectriques dans divers dispositifs est les courants de fuite intrinsèque qui peuvent être très important et non contrôlés. Par exemple, de forts courants de fuite peuvent induire une augmentation de la température dans les mémoires [9]. De plus, l'accumulation des lacunes d'oxygène à l'interface ferroélectrique/électrique et/ou l'injection de porteurs de charge à travers l'interface peut entrainer un phénomène de fatigue [10] qui limite l'utilisation de ces matériaux.

Les oxynitrures de pérovskites sont les composés dont l'oxyde est formé de l'azote avec l'oxygène. 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 oxynitrures 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 oxynitrures, ces composés n'ont pas suscité d'études aussi systématiques que les oxydes pérovskites. Récemment, certains matériaux d'oxynitrure 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).

Nous essayons dans ce travail de réaliser une étude premier principe de la polarisation spontanée dans deux séries de matériaux d'oxynitrures de pérovskites pour rechercher de nouvelles oxynitrures de pérovskites ferroélectriques à forte polarisation pouvant motiver des études expérimentales consécutives. Pour tester les effets de différentes combinaisons de cations A et B, nous avons étudié deux types de valence des cations A et B dans deux groupes différents d'une structure tétragonale des oxynitrures pérovskites du type $A^{3+}B^{4+}(O_2N)^{7-}$ (avec A^{3+} = La, Lu, Sc, Y et B^{4+}= Si, Ge, Sn) et $A^{2+}B^{5+}(O_2N)^{7-}$ (avec A^{2+}= Ba, Ca, Mg, Sr et B^{5+}= V, Nb, Ta).

Pour aboutir à ces objectifs, ce manuscrit est organisé autour de trois chapitres principaux.

Un premier chapitre qui rappelle les principales propriétés des matériaux ferroélectriques et quelques généralités sur la structure pérovskite à laquelle appartiennent les matériaux étudiés et leurs propriétés spécifiques qui en font leurs particularités.

Dans le second chapitre nous fournirons l'ensemble des concepts théoriques nécessaires à la compréhension de la méthode de calcul utilisée, à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode des ondes plane augmentées et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW).

Le troisième chapitre est consacré à l'interprétation des résultats obtenus des 24 oxynitrures de pérovskites du type $A^{3+}B^{4+}(O_2N)^{7-}$ avec (A = La, Lu, Sc, Y et B = Si, Ge, Sn) et $A^{2+}B^{5+}(O_2N)^{7-}$ avec (A = Ba, Ca, Mg, Sr et B = V, Nb, Ta).

En fin, notre manuscrit se termine par une conclusion générale.

Bibliographies

[1] S. Picozzi, K. Yamauchi, I. Sergienho, B. Sanyal, and E. Dagatoo; J. Phys. Condens. Matter., 2**0**, 434208 (2008).

[2] S. Kanungo and T. Saha-Dasgupta; Phys. Rev., B **83**, 104104 (2011).

[3] A. A. Belik, M. Azuma, T. Saito, Y. Shimakawa, and M. Takano; Chem. Mater., **17**, 269 (2005).

[4] J. B. Neaton, C. Ederer, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, and K. M. Rabe; Phys. Rev., B, **71**, 014113 (2005).

[5] D. Kan, L. Palova, V. Anbusathaiah, C. J. Cheng, S. Fujino, V. Nagarajan, K. M. Rabe, and I. Takeuchi; Adv. Funct. Mater., **20**, 1108 (2010).

[6] Fuwei Xiang, Xiuhua Chen, Jie Yu, Wenhui Ma, Yuping Li, Ni Yang. Synthesis of threedimensionally ordered porous perovskit type LaMnO3 for Al-air battery, Journal of Material Science

& Technology 34, p 1532-1537 (2018)

[7] Ya Ding, Sneng Wang, Lei Zhang, Zhiping Chen, Mingzhe Wang, Shudong Wang, A facile

methode to promote LaMnO3 perovskite catalyst for combustion of methane, Catalysis

Communications, 97, p 88-92 (2017)

[9] Haihang Mo, Haoshan Nan, Xueqin Lang, Shujie Liu, Liang Qiao, Xiaoying Hu, Hongwei Tian,Influence of calcium doping on performance of LaMnO3 supercapacitors, Ceramics International 44, p 9733-9741 (2018)

[10] J. F. scott and C. A. Paz, "Ferroelectric Memories," Science(80-); vol **246**, pp.1400-1405 (1989).

[11] G. Y.Yang, G. D. Lian, E. C. Dickey, C. A. Randall, D. E. Barber, P. Pinceloup, M. A. Henderson, R . A. Hill, D. J.Skamser, G. Y. Yang, G. D. Lian, E. C. Dickey, and C. A. Randall; J.Appl. Phys; vol **96**, no 12, (2004).

Chapitre I

Généralités sur la ferroélectricité et les pérovskites ferroélectriques

Dans ce chapitre nous présenterons les principales propriétés des matériaux ferroélectriques et quelques généralités sur la structure pérovskite à laquelle appartiennent les matériaux étudiés et ses propriétés spécifiques qui en font sa particularité.

I.1 Généralités sur les Pérovskites

Le terme pérovskite associé au nom d'un minéral composé de titanate de calcium, avec la formule chimique de $CaTiO_3$. Le minéral d'oxyde de calcium et de titane était découvert dans les montagnes de l'Oural en Russie par Gustav Rose en 1839 et nommé ainsi en hommage au minéralogiste russe Lev Perovski. Et depuis, le minéralogiste utilise les pérovskites pour décrire les cristaux de même structure que CaTiO3. Les pérovskites peuvent s'écrire d'une manière générale, respectant la formule ABX_3 ou A et B sont des cations et X est l'anion. Et ils ont le rapport de valeur de valence 1: 2: 1. Le site A est occupé par un ou des cations de rayon ionique élevé (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}...) comparativement à celui ou ceux occupant le site B (Ti^{4+}, Zr^{4+}, Fe^{3+}, Sc^{3+}...) et ils sont normalement des métaux de transition. Les anions X sont généralement l'ion oxygène O^{2-} ou fluorure F^{1-}.

I.1.1 Structure Cristalline

La structure de pérovskite cubique idéale peut être illustré par $BaTiO_3$ (groupe d'espace Pm3m), avec a = b = c et α=β =α = 90 °, comme le montre la figure (I.**1).** Les ions oxygène sont positionnés sur le milieu de chaque bord de la cellule cubique. Les cations Ti sont situés à chaque coin et sont 6 fois coordonnés par l'oxygène, formant des octaèdres TiO_6, Ba est placé au centre de la cellule unitaire et il est 12 fois coordonné par O, formant un BaO_{12} cuboctaèdre.

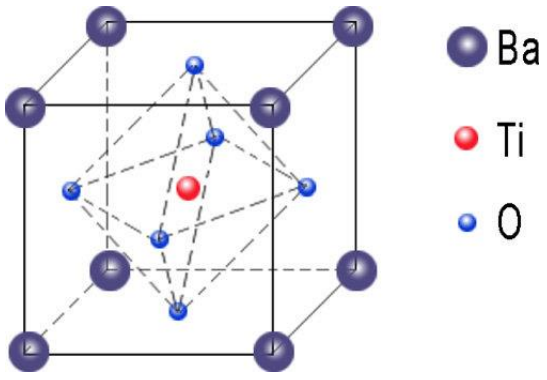


Figure (I.1) : la structure cubique d'une pérovskite $BaTiO_3$.

I.1.2 Les différents types de pérovskites

a- Les pérovskites doubles

La double structure pérovskite est ainsi nommée parce que la maille unitaire est le double de celle de la pérovskite. Il possède la même architecture de 12 sites de coordonnées A et de 6 sites de coordonnées B, mais deux cations sont commandés sur le site B. L'exemple présenté ici est Sr_2FeMoO_6 .

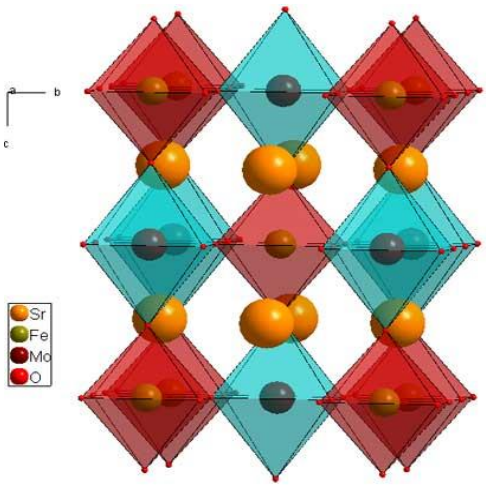


Figure (I.2) : La structure cristalline de la double pérovskite Sr_2FeMoO_6[1].

b- Les pérovskites en couches

Les pérovskites stratifiées consistent en des dalles 2D infinies de la structure de type ABO_3 qui sont séparées par un motif. La formule générale pour les couches est $A_{(n-1)}B_{(n)}O_{(3n+1)}$. Les caractéristiques de différenciation des pérovskites en couches sont 1) le motif qui sépare les couches, et 2) la compensation des couches les unes des autres.

Dans cette formule, « n » indique la taille des plaques 2D. n=1 signifie que la dalle mesure un octaèdre BO_6. n=2 signifie deux octaèdres BO_6, etc. Les exemples les plus clairs sont les phases Sr_2RuO_4 et $Sr_3Ru_2O_7$ de n=1 et n=2 de Ruddleson-Popper. Pour ces phases, Sr est le cation A et Ru est le cation B. Le motif de séparation est une couche de Sr_2 et les dalles de pérovskites sont compensées par une translation (1/2,1/2)

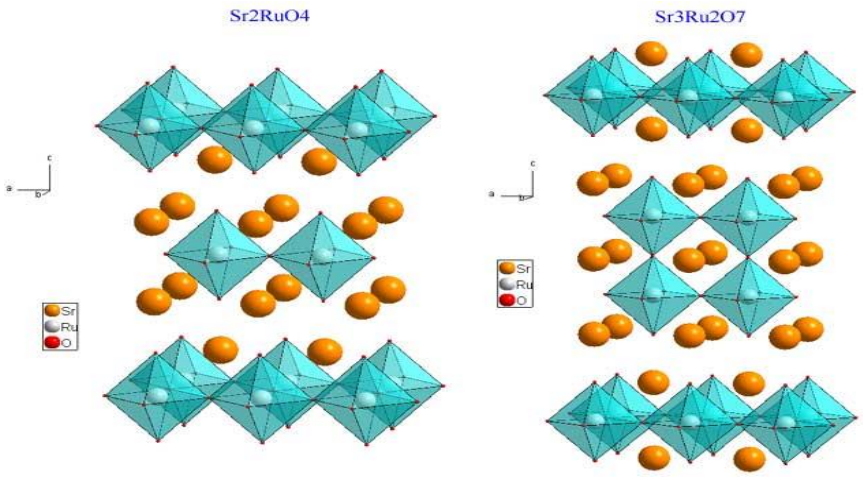


Figure (I.3) : La structure cristalline deSr_2RuO_4et $Sr_3Ru_2O_7$ pérovskites [1].

I.1.3 Propriétés

Les matériaux pérovskites présentent de nombreuses propriétés intéressantes:

a- Propriétés diélectriques

La propriété diélectrique est une propriété moléculaire inhérente à tous les matériaux capables d'entraver le mouvement des électrons et donc de créer une polarisation dans la substance, lorsqu'elle est exposée à un champ électrique externe. Plusieurs parcours ont été fait pour expliquer les propriétés diélectriques et mécaniques commençant à partir de la structure simple $BaTiO_3$ par le système en solution solide Pb (Zr, Ti)O_3 à d'autres familles de matériaux. L'un des parcours, est les relaxations ferroélectriques.

Voici des exemples généraux d'appareils ferroélectroniques relaxants: lanthane au plomb, le titanate de zirconate (PZT) et le niobate de magnésium plomb (PMN). Ils peuvent être considérés comme des cristaux ferroélectriques **(Zheludev,2012)** [2].

b- Propriétés optiques

Les propriétés optiques ont changé la vie du monde entier dans le domaine de la communication et c'est grâce à l'introduction de la fibre optique. La fibre optique est utilisée dans les ordinateurs, dans les capteurs optiques et dans les dispositifs biomédicaux. Dans le domaine de la communication, il est basé sur la possibilité de transmettre des signaux acoustiques qui sont d'abord numérisés, puis utilisés pour moduler un faisceau lumineux.

Les pérovskites ont fourni une classe très spéciale de matériaux avec d'excellentes propriétés optiques et photoluminescence. La densité optique de $CaTiO_3$ a montré des

caractéristiques d'absorption assez similaire à ceux des cristaux $SrTiO_3$ à l'exception que le les absorptions sont décalées vers des longueurs d'onde plus courtes (Zhang et coll., 2008) [3]. Ces deux composés ont été considérés pour une température élevée dans les fenêtres infrarouges. $SrTiO_3$ est considéré comme un excellent matériau pour l'utilisation dans des détecteurs infrarouges optiquement immergés (Jia et coll., 2003) [4].

- **Propriétés ferroélectriques**

La ferroélectricité est la propriété de certains matériaux pour avoir une polarisation spontanée qui peut être renversée par l'application d'un champ électrique externe, la découverte de ferroélectricité dans des matériaux à base de pérovskite et autre titanate de baryum ($BaTiO_3$) a ouvert une nouvelle application différente pour les matériaux ferroélectriques, ce qui suscite un intérêt considérable pour d'autres types de ferroélectricité (Morris, 2018; López-Juárez et al., 2011) [5.6]. Les matériaux ferroélectriques ont une constante diélectrique deux fois plus grande d'amplitude que celles du diélectrique ordinaire. Le $BaTiO_3$ est un matériau ferroélectrique avec une constante diélectrique relative, cristal à température ambiante, ne présente pas de polarisation nette, dans l'absence d'un champ externe, même si les dipôles des mailles unitaires sont alignés (Xu, 2011) [7]. La propriété ferroélectrique est utilisée à plusieurs fins, notamment : Appareils d'imagerie échographique, détecteurs d'incendie, caméras infrarouges, vibrations capteurs, condensateurs réglables, dispositifs de mémoire, RAM et RFID, les cartes, les dispositifs d'entrée en échographie, les capteurs de marque, (Raghavan, 2015) [8].

- **La supraconductivité**

La supraconductivité est un phénomène par lequel une charge se déplace à travers un matériau sans résistance. En théorie, cela permet de transférer l'énergie électrique entre deux points avec une efficacité parfaite, sans rien perdre à la chaleur. Le premier exemple rapporté de pérovskites supraconducteurs est : La-Ba-Cu-O pérovskite et il y en a beaucoup d'autres (Mourachkine, les oxydes de pérovskite éclipsent maintenant l'utilisation de l'intermétallique. Comme source de nombreux matériaux supraconducteurs tels que; bronzes de tungstène de césium et sodium, potassium, rubidium (Cava, 2008) [9].

- **La piézoélectricité**

La piézoélectricité est l'apparition d'une charge électrique positive d'un côté de certains cristaux non conducteurs et d'une charge négative de l'autre côté lorsque les cristaux sont soumis à une pression mécanique. Cet effet est exploité au moyen de divers dispositifs pratiques tels que les microphones, les capteurs phonographiques et les filtres à ondes dans les systèmes de communications téléphoniques. Certains matériaux piézoélectriques synthétiques sont des céramiques à structure cristalline pérovskites (Aksel et al., 2011) [10] ayant une formule générale de $A^{2+}B^{4+}O^{2-3}$.

- **La multiferroïcité**

Les composés multiferroïques, définis pour les matériaux multifonctionnels dans lesquels coexistent deux ou plusieurs types de ferroïdes fondamentales, sont devenus l'un des sujets les plus chauds de la physique des matières condensées et de la science des matériaux ces dernières années. La coexistence de plusieurs paramètres d'ordre dans les multiferroïques fait ressortir de nouveaux phénomènes physiques et offre des possibilités pour de nouvelles fonctions de dispositifs. De nombreux polyferroïdes sont des oxydes de métaux de transition avec structure cristalline pérovskite et comprend manganite et ferrites des terres rares (Wang et al., 2010).

La plupart des matériaux ferromagnétiques sont généralement des métaux et des ils doivent être isolants (Ghosh et al., 2019) [11]. La ferroélectricité est une distorsion structurale par rapport à la phase de haute symétrie qui enlève le centre d'inversion et permet une polarisation électrique (Zverev et al., 2014) [12]. On a constaté que même en l'absence de toute distorsion structurale, l'ordre de spin magnétique peut produire de la ferroélectricité. Les multiferroïques ont une grande importance sur le plan technologique. À la cooccurrence de l'ordre magnétique et de la polarisation ferroélectrique dans le cas d'un produit en une seule phase (Eerenstein et al., 2006) [13]. Les matériaux multiferroïques ouvrent des possibilités prometteuses pour la spintronique.

- **Magnétorésistance**

La magnétorésistance colossale est une propriété de certains matériaux, principalement des oxydes de pérovskite à base de manganèse, qui leur permettent de changer radicalement leur résistance électrique en présence d'un champ magnétique. La magnétorésistance des matériaux conventionnels permet des changements de résistance allant jusqu'à 5%, mais les

matériaux contenant du CMR peuvent montrer des changements de résistance de très grande amplitude. La CMR a été découverte dans les manganites à pérovskite à valence mixte dans les années 1950 par G. H. Jonker et J. H. van Santen [14]. La découverte de cette propriété affecte l'ion des métaux alcalino-terreux divalent dopé par pérovskite manganite $RE_{1_x}AE_xMnO_3$, où AE représente les ions des métaux alcalino-terreux divalents (Ca, Sr, Ba) et RE est trivalent (La, Pr, Sm, etc.) (Garg et al., 2009) [15].

- **Propriétés catalytique**

Les pérovskites ont montré une action catalytique exceptionnelle, en outre la stabilité a permis la préparation de plusieurs composés à partir d'éléments présentant des états de valence peu communs ou il y a un manque important d'oxygène (Roni, 2018) [16].

I.1.4 Applications

Les pérovskites ABO_3 ont de nombreuses applications dans divers secteurs, y compris l'électronique et les télécommunications, en raison de leurs propriétés piézoélectriques, pyroélectriques et ferroélectrique.

Composition	Propriétés	Applications
$CaTiO_3$, $BaTiO_3$ $SrTiO_3$,$Pb(Mg,Nb)O_3$ $Pb(Zr,Ti)O_3$	Diélectriques	Micro-onde, Condensateur, capteur, dispositif de stockage d'énergie, mémoire
$LiNbO_3$,$PbTiO_3$ $Pb(Zr1\text{-}xTix)O_3$,$(Ba,Sr)TiO_3$ $Pb(Mg,Nb)O_3$	Piézoélectricité	Transducteur, micro-actionneur, horloge, récupérateur d'énergie, accéléromètre, microphone, injecteur, dispositif à ondes acoustiques de surface, Sondes.

$BaTiO3$ $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$	ferroélectricité	Mémoires d'ordinateur non-volatiles, DRAMs, FeRAM, dispositif accordable.
$Y_{0.33}Ba_{0.67}CuO_{3-\delta}$ $YBa_2Cu_3O_7$, $HgBa_2Ca_2Cu_2O_\delta$	supraconductivité	Détecteurs des signaux magnétiques
$Ba1-xLaxTiO_3$	Semi-conducteur	Semi-conducteur
$BaInO_{2.5}$,$La(Ca)A_lO_3$,$BaZrO_3$, $CaTiO_3$, $SrZrO_3$, $BaCeO_3$, $La(Sr)Ga(Mg)O_3$,	Conducteur ionique	Électrolyte en piles à combustible
$AMnO_{3-8}$	Magnétorésistance géante	Têtes de lecture pour des disques durs
$BaTiO_3$,Mn-$YAlO_3$, $LiNbO_3$,$K(Ta,Nb)O_3$,($LiNbO_3$/Ti) $Pb(Zr,Ti)O_3$,$(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$	Electro-optiques	Mémoires holographique, dispositif de guide d'onde, modulateur optique, micro miroir déformable (MOEMS)
$PbTiO_3$;$K(Ta,Nb)O_3$ $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$,$(Ba,Sr)TiO_3$	Pyroélectriques	Détecteur pyroélectrique, générateur d'énergie

Tableau (I.1) : Propriétés physiques de certains composés présentant la structure de type pérovskites.

I.2 Les oxynitrures des pérovskites

I.2.1 La structure cristalline

Dans le présent travail, nous nous concentrons sur l'étude de pérovskites polaires ordonnées oxynitrures, où chacun de l'oxygène est remplacé par un azote à partir de la structure cubique idéale ABO_3, où la maille cubique est dérivée et étendue ou comprimée le long d'un axe tétrade.la structure donc est tétragonale P4mm. Comme l'azote est plus polarisable et moins électronégatif que l'oxygène, la substitution d'un anion par l'autre finira par conduire à une distorsion polaire plus forte due à la forte liaison covalente attendue entre le cation B coordonné octaédralement et l'anion N. Le plus grand groupe des pérovskites oxynitrures a la composition

ABO_2N. Ces composés sont connus pour les états d'oxydation des cations (2,5) et (3,4) de sorte que le site A est occupé par des métaux alcalino-terreux tels que (Ca, Sr, Ba) et que le site B est occupé par des métaux de transition tels que (Nb, Ta, Ti, Zr).

I .2 .2.Propriétés et applications

Les propriétés physiques de certains oxynitrures de pérovskites sont regroupées dans le tableau I.2 ci-dessous.

Composition	Propriétés	Applications
$BaTaO_2N$ $SrTaO_2N$	Diélectriques	Micro-onde, condensateur[17.18.19.20] capteur, dispositif de stockage d'énergie, mémoire.
$YGeO_2N$ $YSiO_2N$	Piézoélectricité	Transducteur, micro-actionneur, horloge, récupérateur d'énergie, accéléromètre, microphone, injecteur, dispositif à ondes acoustiques de surface, Sondes.[21,22]
$SrTaO_2N$	ferroélectricité	Mémoires d'ordinateur non-volatiles DRAMs, FeRAM, dispositif accordable[17]
$SrMoO_2N$	Semi-conducteur	Semi-conducteur[17]
$EuNbO_2N$, $EuWON_2$	Magnétorésistance géante	Têtes de lecture pour des disques durs. [23,24]
$SrWO_2N$	Magnétisme	l'industrie des capteurs, de l'informatique et des moyens d'enregistrement modernes [24]
$BaTaO_2N$, $LaTiO_2N$, $SrTaO_2N$, $CaTaO_2N$	Photocatalytique	photoélectrolyse d'eau (water-splitting)[25.26.27.28.29]

Tableau (I.2) : Propriétés physiques de certains composés présentant la structure de type oxynitrures des pérovskites.

I.3 les propriétés des matériaux ferroélectriques

I.3.1 Définition

Comme écrit avant, les matériaux présentant une polarisation spontanée intrinsèque sont dits ferroélectriques. Cette polarisation peut être inversée par un champ électrique interne

intense généralement crée par l'application d'une tension externe au matériau. Ce renversement est généralement réversible et est accompagné d'un cycle d'hystérésis qui est la signature ferroélectrique du matériau.

I.3.2 Historique

L'étude du comportement ferroélectrique des matériaux a réellement débuté dans les années 1940[14], mais certains de ces matériaux étaient déjà connus quelques décades auparavant : le sel de Rochelle en 1921 [30] et le phosphate de potassium [31] en 1935 sont deux exemples qui ont été très largement étudiés. Pour expliquer le comportement ferroélectrique, plusieurs modèles ont été établis, développés en se basant sur la liaison hydrogène comme élément principal de la ferroélectricité. Ces études ont été rapidement abandonnées à cause de la découverte, par Wulet Goldman [32], d'un nouveau matériau ferroélectrique sans liaison hydrogène, le titanate de baryum ou $BaTiO_3$, de structure cristalline relativement simple : la structure pérovskite. Lavoie a été alors ouverte pour la recherche de matériaux ferroélectriques cristallisant dans la structure pérovskite.

Vers la fin des années 50, une nouvelle classe de pérovskites à base de plomb et de métaux de transition, de formule générale $Pb(AxBy)O_3$, dite structure pérovskite complexe, a vu le jour suite à la synthèse du composé modèle $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN) [33]. Celui-ci présente une transition diffuse induisant une nouvelle famille de ferroélectriques: les composés ferroélectriques relaxeurs.

Les deux caractéristiques essentielles liées au phénomène de ferroélectricité permettant de classer les matériaux ferroélectriques sont la température de Curie et la polarisation spontanée, considérée comme la signature du matériau ferroélectrique. Le tableau I.3 donne ces deux caractéristiques pour les principaux composés ferroélectriques connus et étudiés.

Nom et formule chimique	Température de Curie TC (°C)	Polarisation spontanée, Ps µC/cm^2	Année
Sel de Rochelle $NaC_4H_4O_6, 4H_2O$	23	0.25	1921
Dihydrogèno Phosphate de	-150	4	1935

Potassium KH_2PO_4 (KDP)			
Dihydrogèno Arsenate de Potassium KH_2AsO4	-177	5	1938
Dideutrium Phosphate de Potassium KD_2PO_4	-60	5.5	1942
Titanate de Baryum $BaTiO3$	120	26	1945
Titanate de Plomb $PbTiO3$	490	>50	1950
Niobate de Potassium $KNbO3$	415	30	1951
TitanoZirconate de Plomb $Pb(Zr_xTi_{1-x})O3$	350	>40	1952

Tableau.I.3: Principaux matériaux ferroélectriques et historique [34.35].

I .3.3 Les applications des matériaux ferroélectriques

Depuis leur découverte, le nombre d'applications utilisant des matériaux ferroélectriques a été en continuelle augmentation. D'abord sous forme massive puis sous forme de couches de plus en plus minces, et leurs propriétés n'ont eu cesse d'intéresser les chercheurs. Les matériaux ferroélectriques sont dotés de propriétés variées qui sont à l'origine de nombreuses applications. Ils servent, à la réalisation de :

- Mémoires DRAM (Dynamic Random Acces Memory)[36,37]. Ces mémoires ferroélectriques sont utilisées dans les ordinateurs, les équipements des télécommunications, les dissipateurs électroniques.…
- Détecteurs infrarouges, obturateurs optiques principalement pour les usages militaires.
- Interrupteurs optiques, utilisés dans les dispositifs pour le guidage des ondes optiques [38].
- Commutateurs (switches) optiques : utilisés dans les dispositifs de guidage d'ondes optique.
- Générateurs haute-tension utilisés dans la fabrication d'allume-gaz, de déclencheurs, de lance-roquettes et d'amorces...
- Emetteurs d'ultrasons et transducteurs de sons dans l'air, dans les solides et les fluides. Ces systèmes sont utilisés dans des applications de type sonars, soudure, usinage et décollement

de films minces (quelques centaines de microns), dans la micro-dispersion des fluides, dans le contrôle non destructif, le nettoyage de surface, les microphones de téléphones et hydrophones, les enregistreurs de pulsation, et autres tweeters, sirène, et en médicine, pour les soins dentaires, la pulvérisation des calculs rénaux et l'imagerie médicale (échographie) [36].

- Capteurs et actionneurs qui sont utilisés dans la tête d'impression des imprimantes (jet d'encre), l'asservissement en tension dans l'industrie du textile, la mesure de pression artérielle, l'actionneur de soupape, les jauges de dureté et de contraintes, la commande de petits mouvements en mécanique, les actionneurs pour le positionnement précis de miroirs et les moteurs [36].

I .3.4 Classes cristallines

La symétrie des cristaux solides est responsable de leurs propriétés structurales, en particulier leurs propriétés diélectriques, élastiques, piézoélectriques, optiques et bien sûr ferroélectriques. Ces propriétés physiques sont donc étroitement liées à leurs structures cristallines. C'est le cas des matériaux ferroélectriques. Il existe 32 classes cristallines dont 21 sont non centrosymétriques, parmi lesquelles 20sont piézoélectriques. Or pour que le matériau soit piézoélectrique, sa structure doit être nécessairement non centrosymétrique. Parmi ces classes piézoélectriques, 10 sont pyroélectriques c'est à dire des matériaux pour lesquelles la polarisation spontanée est sensible à la température. Enfin les matériaux ferroélectriques forment un sous-groupe des matériaux pyroélectriques, dont la polarisation spontanée varie et peut être inversée sous l'action d'un champ électrique extérieur. La figure I.4 résume la classification en classes cristallines des matériaux solides.

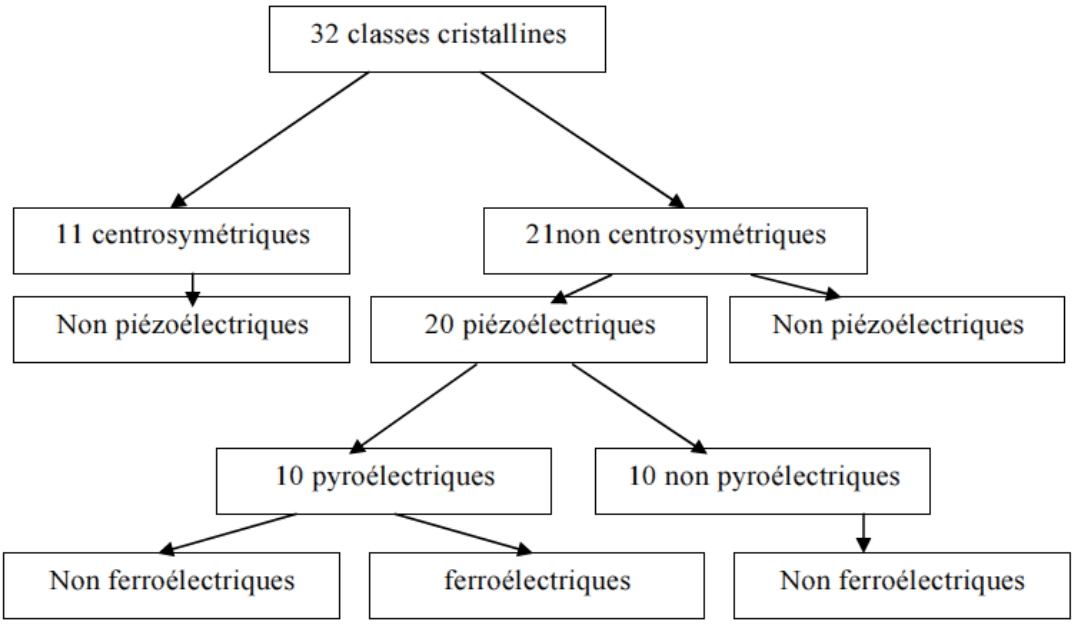


Figure (I.4) : Organigramme des classes cristallines.

I.3.5 La piézoélectricité

On appelle piézoélectricité, la propriété que possède certains matériaux (cristaux, céramiques, ou polymères), à pouvoir transformer une énergie mécanique en une énergie électrique. C'est l'effet piézoélectrique direct. Une polarisation électrique est alors induite par une déformation mécanique (contrainte mécanique). Cette polarisation est proportionnelle à la déformation et change de signe avec elle. Il existe un effet réciproque encore appelé effet piézoélectrique inverse. Dans ce cas, l'application d'un champ électrique externe provoquer une déformation mécanique du matériau [39,40]. Ce sont les frères Curie qui ont observé et expliqué l'effet direct en 1880. Lippmann [41] a ensuite déterminé théoriquement l'effet inverse qui a finalement était confirmé expérimentalement par les frères Curie [39, 40]. Les effets piézoélectriques direct et inverse sont schématisés dans la figure I.5.

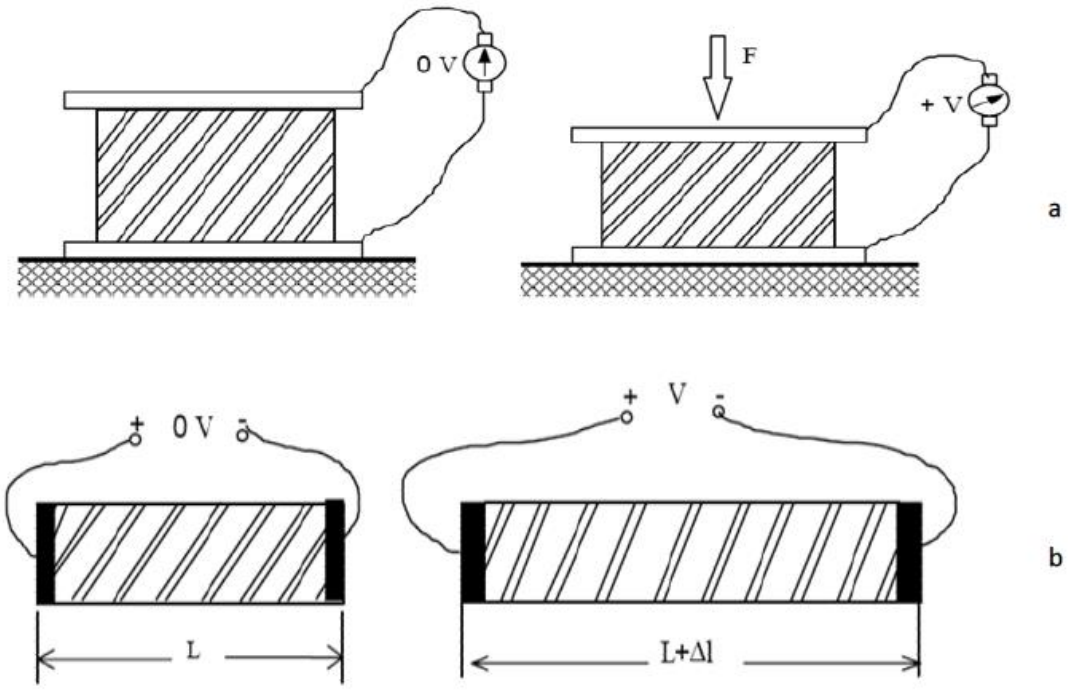


Figure (I.5) : Représentation de l'effet direct (a) et l'effet inverse (b) de la piézoélectricité.

I.3.6 La pyroélectricité

La pyroélectricité est par définition la relaxation de charges électriques due à la variation thermique au sein du matériau. Les matériaux pyroélectriques constituent une sous classe des matériaux piézoélectriques. Cette classe est polaire c'est à dire que ces matériaux manifestent une polarisation spontanée en l'absence d'un champ électrique externe appliqué. Cette polarisation varie avec la température.

I.3.7 La ferroélectricité

Nous rappelons qu'un matériau ferroélectrique possède une polarisation spontanée même en absence d'un champ électrique extérieur en dessous de la température de Curie. Cette polarisation spontanée est susceptible d'être réorientée ou même renversée l'action du champ électrique extérieur [42-43].La plupart des matériaux ferroélectriques sont fabriqués sous forme de céramiques polycristallines, mais il est possible d'obtenir ces matériaux sous forme de monocristaux, sont par ailleurs souvent extrêmement fragiles [44-45]. Les céramiques polycristallines ferroélectriques sont formées de grains et par conséquent de joints de grains. Le grain composé par des domaines pouvant avoir des dipôles orientés dans la même direction.

Chaque domaine présente donc sa propre polarisation spontanée et deux domaines adjacents possédant des directions de polarisation différentes définies par la symétrie cristalline séparés par une frontière appelée mur de domaine. Sous sollicitation électrique ou mécanique, les murs de domaines se déplacent et leur mouvement est responsable de certaines pertes d'énergies dans la céramique [46-47].

Les domaines ferroélectriques se forment généralement pour minimiser l'énergie élastique, associée aux contraintes mécaniques subies par le matériau lors de la transition de phase, et forment entre eux des angles qui différent selon la structure de la phase en présence [48]:

- -90° et 180° dans la phase quadratique.
- -71° et 109° et 180° dans la phase rhomboédrique. Les domaines à 90° minimisent l'énergie élastique alors que les domaines à 180°minimisent l'énergie électrique.

Dans les matériaux de structure pérovskite, les domaines à 180° basculent complètement, car le réseau ne subit pas de déformation structurale. En revanche, les domaines à 71°, 109°, 90° induisent des déformations importantes du réseau cristallin qui se traduisent par une réorientation partielle de ces domaines (Fig.I.6.a).La fig.I.6.b présente le mécanisme d'orientation des domaines lors de l'étape de polarisation d'un polycristallin ferroélectrique [49,50].

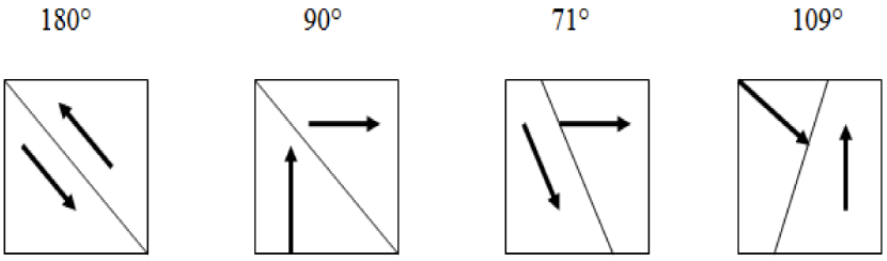


Figure (I.6.a) : Domaines ferroélectriques dans un matériau céramique.

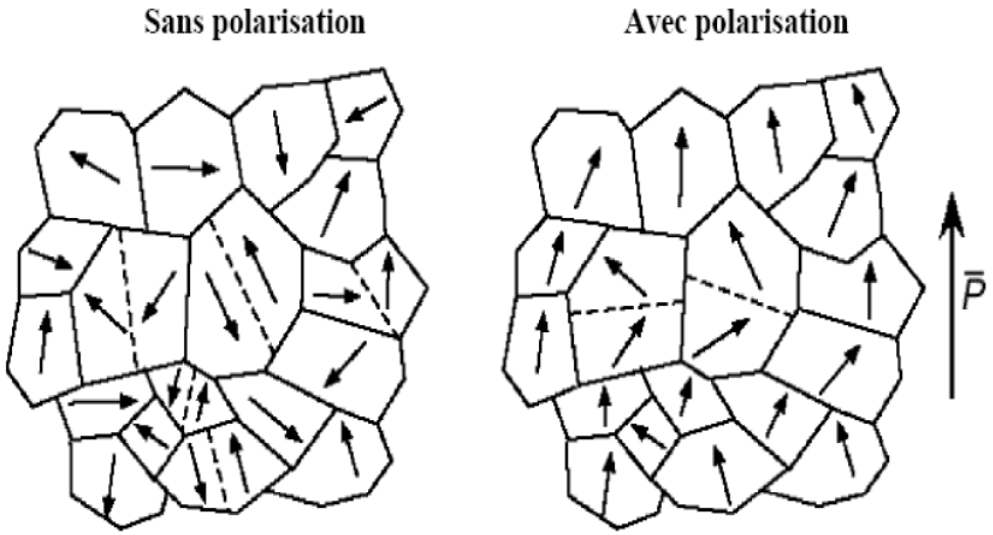


Figure (I.6.b) : Evolution de l'orientation des domaines ferroélectriques sous l'effet d'un champ électrique dans une céramique poly cristalline.

I.3.8 Le cycle d'hystérésis ferroélectrique

Le changement de polarisation du matériau ferroélectrique décrit un cycle d'hystérésis en fonction du champ électrique appliqué. Ce phénomène est illustré figure (I.7) présentant la caractéristique P=f(E) avec P, la polarisation et E, le champ électrique.

En dessous de la température de Curie (Tc), T < Tc, le matériau est ferroélectrique, ce qui est mise en évidence par l'existence de ce cycle d'hystérésis. La polarisation de saturation, PSat, est atteinte lorsque tous les dipôles sont orientés dans le sens du champ. Lorsque le champ est annulé, il subsiste une polarisation, Pr dite polarisation rémanente. La polarisation ne peut s'annuler qu'après l'application du champ coercitif Ec (Fig.I.7.a).Au-dessus de la température de Curie, T >Tc le cycle d'hystérésis disparaît (Fig.I.7.b), le matériau est alors dans une phase paraélectrique.

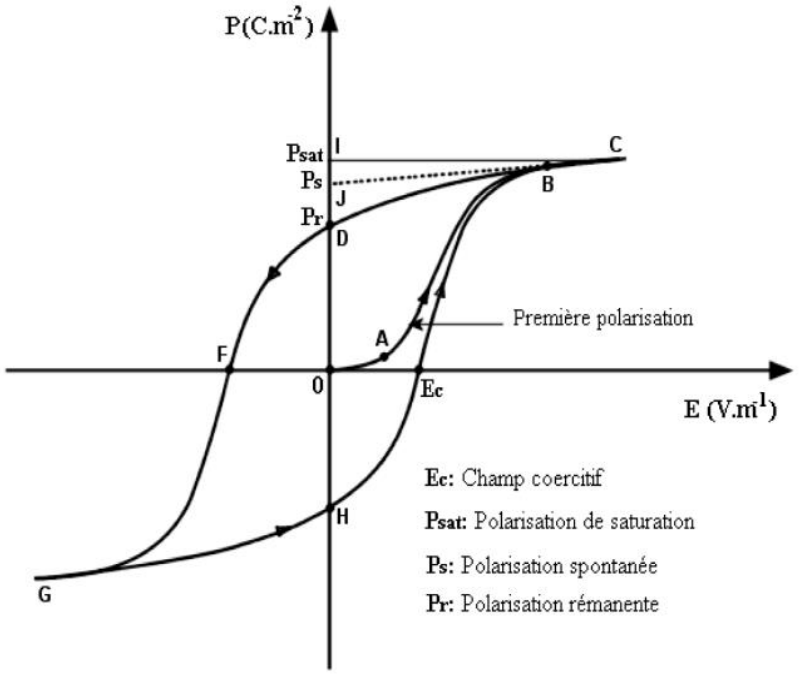


Figure (I.7. a) : Cycle d'hystérésis ferroélectrique.

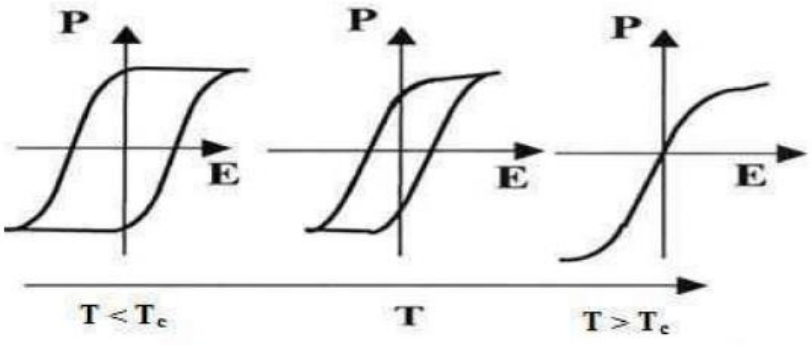


Figure (I.7. b) : Evolution du cycle d'hystérésis électrique en fonction de la température.

I.3.9 La polarisation spontanée et le mécanisme de polarisation

L'orientation de la polarisation des domaines dans un matériau ferroélectrique forme des angles bien définis entre les domaines voisins. La répartition aléatoire de la polarisation engendre une polarisation macroscopique nulle. A l'échelle macroscopique le matériau est donc neutre, mais il peut exister dans le matériau des groupements de molécules ou d'atomes, dont

les barycentres des charges positives et des charges négatives ne coïncident pas, ce qui induit un moment dipolaire permanent.

La connaissance de l'origine des différents moments dipolaires dans un matériau diélectrique est fondamentale pour l'étude de leurs propriétés électriques. Ces moments, par leur nature, réagissent différemment sous l'action du champ électrique extérieur [51](Fig.I.8).

- **Polarisation électronique Pe**

Elle provient du déplacement des centres de gravité du nuage électronique par rapport au noyau, d'où l'apparition de moments dipolaires dirigés suivant le champ électrique appliqué. Ce mécanisme s'établit très rapidement, et persiste jusqu'à des fréquences de 1016Hz.

- **Polarisation ionique ou atomique Pa**

Elle correspond à la vibration des ions les uns par rapport aux autres, ceux-ci étant plus lourds et donc moins mobiles que les électrons. Cette polarisation se manifeste à des fréquences plus basses que celles associées à la polarisation électronique. Leur polarisation est présente jusqu'à des fréquences de 1011 Hz.

- **Polarisation par orientation (dipolaire) Po**

En l'absence du champ appliqué, ces types de dipôles sont initialement présents dans le matériau. Cependant, du fait de l'orientation spatiale aléatoirement nulle, après l'application du champ, ces moments ont tendance à s'orienter parallèlement à celui-ci et la polarisation totale devient non nulle. Ce type de polarisation dépend fortement de la température, et il se manifeste jusqu'à des fréquences de 108 Hz.

- **Polarisation par charge d'espace Pc**

Ce sont les porteurs de charges libres du matériau qui participent à la création de ce type de polarisation, sous l'action d'un champ appliqué, les électrons ou ions peuvent se déplacer et se concentrer au niveau des défauts ou des joints de grains créant ainsi des dipôles. Cette polarisation se manifeste aux basses fréquences (103 -105 Hz). La polarisation totale d'un matériau dépend de la fréquence du champ électrique sinusoïdal appliqué, et s'écrit (I.1):

$$P_t = P_e + P_a + P_o + P_c \qquad \text{(I.1)}$$

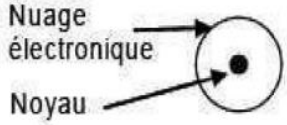
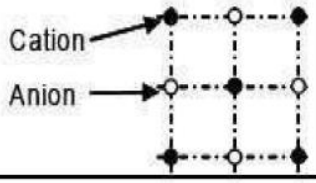
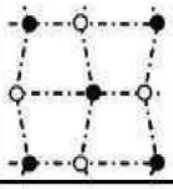
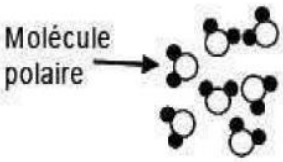
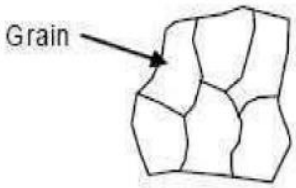
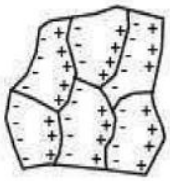
Durée d'établissement	Type de Polarisabilité	En l'absence de champ E=0	Sous champ électrique E →	Description
10^{-14} à 10^{-16} s	Electronique			Déplacement du centre d'inertie du nuage électronique par rapport au centre d'inertie du noyau des atomes
10^{-10} à 10^{-13} s	Ionique ou Atomique			Déplacement relatif d'ions de charges opposées les uns par rapport aux autres créant des dipôles
10^{-9} à 10^{-3} s	Dipolaire			Déplacement de dipôles permanents (molécules par exemple) qui s'orientent pour être parallèle au champ (rare dans le cas de matériaux cristallins)
10^{-5} à 10^{+3} s	Charge d'espace ou Interfaciale			Déplacement de porteurs libres qui se concentrent aux défauts, lacunes, impuretés, joints de grains, surfaces, etc… créant une polarisation aux interfaces

Figure (I.8) : Les différents types de polarisation [Nénez2001t] [Dubernet1997t] [52.53].

I.3.10 La permittivité diélectrique

La permittivité (ou constante diélectrique) caractérise la réponse du milieu considéré à un champ électrique appliqué. Elle décrit donc l'aptitude d'un matériau à accumuler des charges [34]. Pour un matériau linéaire, homogène et isotrope, la polarisation macroscopique

S'écrit:

$$\vec{p} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} \tag{I.2}$$

Où χ est la susceptibilité électrique et ε_0 la permittivité du vide ($8.85.10^{-12}$F.m^{-1}).

Les équations de Maxwell permettent de relier la polarisation et le champ électrique au vecteur induction électrique D:

$$\vec{D} = \varepsilon_o \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_o \vec{E} + \varepsilon_o \chi \vec{E} = \varepsilon_o \varepsilon_r \vec{E} = \varepsilon \vec{E} \tag{I.3}$$

Où $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ est la permittivité du matériau et $\varepsilon = 1+\chi$ sa permittivité relative.

Considérons un champ électrique sinusoïdal $\vec{E} = \vec{E}^0 e^{i\omega t}$ appliqué à l'échantillon ferroélectrique. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, la polarisation qu'unchamp électrique externe induit dans ce matériau est le résultat de plusieurs mécanismes de déplacement et d'orientation de charges ayant leurs propres dynamiques et leurs propres constantes de temps. De ce fait le temps d'établissement de la polarisation induit un déphasage δ pouvant apparaître entre le champ électrique appliqué et la polarisation induite. Par conséquent, la permittivité est définie comme une grandeur complexe $\varepsilon_r^*(\omega)$ dépendant de la fréquence du champ:

$$\varepsilon_r^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \tag{I.4}$$

Et on peut alors écrire le coefficient de pertes:

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} \tag{I.5}$$

Cette grandeur (en %) correspond aux pertes diélectriques. Les pertes diélectriques traduisent l'absorption d'énergie par le matériau, ou l'écart que présente ce matériau par rapport à un isolant parfait. Certains mécanismes de pertes sont responsables de courants de fuite: les électrons libres, les " trous ", peuvent migrer à travers le matériau.

Les variations de la permittivité complexe $\varepsilon_r^*(\omega)$ avec la fréquence apportent des informations importantes lors de l'étude des interactions entre une onde électromagnétique de fréquence variable et le matériau. [54,55] (Fig.I.9).

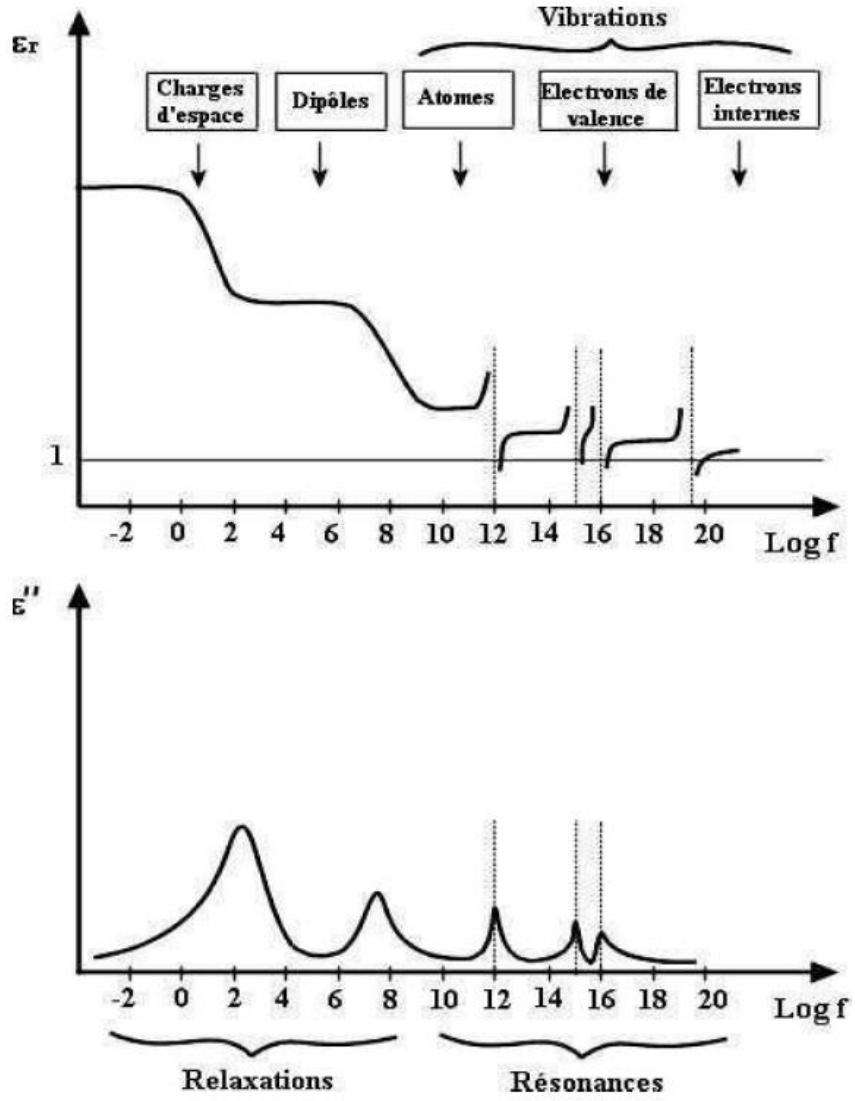


Figure (I.9) : Phénomènes de dispersion diélectrique associés aux différents types de polarisabilité. Chacune de ces résonances et relaxations traduit une dissipation d'énergie.

Dans le cas des polarisations électroniques et polarisations ioniques, les charges soumises à des forces de rappel proportionnelles à leurs déplacements, sont considérées comme des oscillateurs harmoniques. Les dispersions, associées à ces déplacements localisés de charges, sont des résonances.

Par contre dans les deux processus de polarisation d'orientation et polarisation des charges d'espace, les mouvements auxquels sont soumises les particules sont en outre soumis à des forces de frottement de type visqueux. Les dispersions associées s'étalent ainsi dans un domaine de fréquence plus large et portent le nom de relaxation.

I.3.11 La transition de phase d'un matériau ferroélectrique

Comme nous l'avons déjà mentionné, les matériaux ferroélectriques sont caractérisés par l'existence d'une température de transition appelée température de Curie T_C, séparant l'état ferroélectrique ($T<T_C$) de l'état paraélectrique ($T>T_C$). Dans cette dernière phase le comportement est proche de celui d'un matériau diélectrique linéaire. La transition entre les deux états s'accompagne d'un changement de structure cristalline. Il est bien établi que la structure cristalline de l'état ferroélectrique se déduit de celle de l'état paraélectrique par de faibles distorsions de telle manière que la symétrie de la phase ferroélectrique soit toujours un sous-groupe de celle de la phase paraélectrique (appelé phase prototype) [33]. L'évolution thermique de la constante diélectrique relative réelle ε'_r présente à T_C une discontinuité qui se traduit pratiquement par un maximum de ε'_r. Dans le domaine paraélectrique, ε'_r suit une loi de Curie-Weiss de la forme suivante:

$$\varepsilon'_r = \frac{C}{T - T_C} \qquad \text{(I.6)}$$

Où C est la constante de Curie.

Dans le cas des matériaux ferroélectriques on peut distinguer deux types de transitions de phase :

- Transitions de phase du premier ordre ou discontinues : les variations thermiques de la permittivité et de la polarisation sont discontinues. La température de Curie-Weiss T_0 est inférieure à la température de Curie T_C (Fig.I.9.a).

- Transitions de phase du deuxième ordre ou continues : elles sont caractérisées par des variations thermiques continues de la permittivité et de la polarisation. La température de Curie-Weiss T_0 est égale à la température de Curie T_C (Fig.I.9.b).

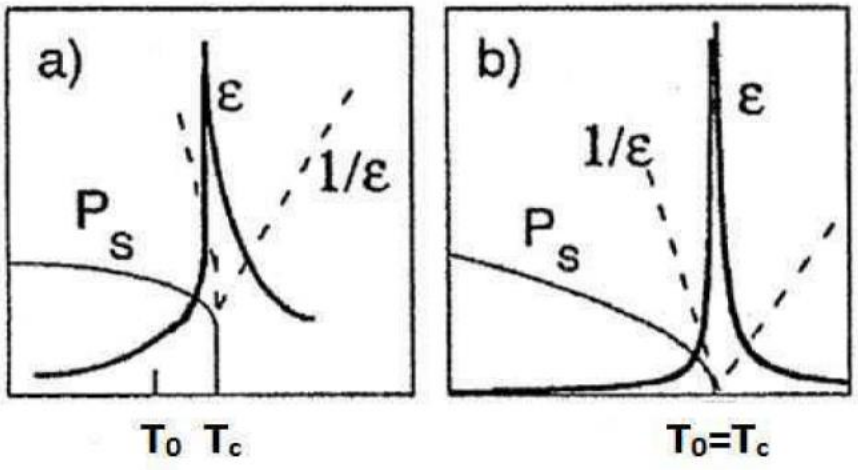


Figure (I.10) : Evolution de la permittivité diélectrique et de polarisation spontanée P pour une transition du premier ordre (a) et pour une transition du deuxième ordre (b).

I.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons commencé par un rappelle sur les structures pérovskites et leurs applications industrielles ainsi que les oxynitrures des pérovskites : leurs propriétés, leurs structure pérovskite et leurs applications industrielles. Nous avons également présenté un rappelle sur des matériaux ferroélectriques.

Nous pouvons constater suite à cette étude tout l'intérêt et toute la potentialité fonctionnelle des matériaux ferroélectriques, particulièrement ceux de structure pérovskite, et par conséquent, l'intérêt de concevoir de nouveaux matériaux appartenant à cette famille. L'étude faite dans ce chapitre introductif permet également d'introduire les notions indispensables et utiles pour notre étude qui sera ainsi reprises dans les chapitres qui vont suivre.

Bibliographies

[1] Princeton university, Cava Lab, Solid State Chemistry Research Group, Perovskite Structure and Derivatives.
Source:**http://www.princeton.edu/~cavalab/tutorials/public/structures/perovskites**

[2] I. S. Zheludey, Physics of Crystalline Dielectrics, Crystallography and Spontaneous Polarization, Springer Science & Business Media, Vol **1**, 346 (2012).

[3] J. Zhang, S. Walsh, C. Brooks, D. G. Scholm, and L. J. Brillson, *J. Vac. Sci. Technol. B* **26**, 1466 (2008).

[4] Q. X. Jia, S. R. Foltyn, P. N. Arendt, H. Wang, J. L. MacManus-Driscoll, Y. Coulter, Y. Li, M. P. Maley, and M. Hawley, *Appl. Phys. Lett*. **83**, 1388 (2003).

[5] Morris, Madeleine Rachel, 2018. Barium Titanate: Photophysics, Photocatalysis & the Influence of the Ferroelectric Effect. A Doctoral Thesis, pp. 128.

[6] R. L. Juáreza, O. N. Peraltaa, F. G. Garcíab, F. R. Marcoscd, M. E. V. Castrejóna. *J. Eur. Ceram. Soc*.**31** (9), 1861 (2011).

[7] M. Xu, F. F. Wang, T. Wang, X. M. Chen, Y. X. Tang and W. Z. Shi, *J. Mater. Sci*., **46**, 4675 (2011).

[8] V. Raghavan, Materials Science and Engineering, PHI Learning Pvt. Ltd., 488 (2015).

[9] Cava, Robert J., Oxide superconductors. Am. Ceram. Soc. **83** (14), 5–58 (2008).

[10] Aksel E., Jakes P., Erdem E., Smyth D.M., Ozarowski A., van Tol J., Jones J.L., EichelR.-A., *J. Am. Ceram. Soc*, **94**, 1363 (2011).

[11] S. Ghosh, S. Ganguly, P. Das, T.K. Das, M. Bose, N.K. Singha, A.K. Das, N.C. Das, *Fibers Polym*. **20** (6) 1161–1171(2019).

[12] Zverev, V.I., Tishin, A.M., Chernyshov, A.S., Mudryk, Y., Gschneidner Jr., K.A., Pecharsky, V.K., *J. Phys. Condens. Matter*. **26** (6). 066001(2014).

[13] Eerenstein, W., Mathur, N., Scott, J.F., Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature* **442**, 759–765 (2006).

[14] G. H. Jonker, J. H. Van Santen, *Physica*, **16**(3), 337-349 (1950).

[15] Garg, K., Nordblad, P., Heinonen, M., Panwar, N., Sen, V., Bondino, F., Magnano, E., Carleschi, E., Parmigiani, F., Agarwal, S., *J. Magn. Magn. Mater*. **321**, 305–311 (2009).

[16] Roni, Peleg, The Perovskite Handbook. Metalgrass LTD, p. 108 (2018).

[17] Y.I. Kim, P.M. Woodward, K.Z. Baba-Kishi, C.W. Tai, *Chem.Mater*. **16**(7), 1267–1276 (2004).

[18] S. K. Sun, Y. Masubuchi, T. Motohashi, S. Kikkawa, *J. of the European Ceramic Society*, **35**, 3289-3294 (2015).

[19] Y. Hinuma, H. Moriwake, Y. Zhang, T. Motohashi, S. Kikkawa, and I. Tanaka, *Chem. Mater*, **24**(22), 4343–4349 (2012).

[20] Y. Masubuchi, *J. Ceram. Soc. Japan* **121**, 142–149 (2013).

[21] Piezoelectric transducers and applications, edited by A. Arnau Springer, Heidelberg, 2004.

[22] B. Naranjo, J. K. Gimzewski, and S. putterman, *Nature* (London) **4343**, 1115 (2005).

[23] A. B. Jorge, J. Oró-Solé, A. M. Bea, N. Mufti, T. T. M. Palstra, J. A. Rodgers, J. P. Attfield, and A. Fuertes, *J. Am. Chem. Soc*. **130**, 12572 (2008).

[24] M. Yang, J. Oró-Solé, A. Kusmartseva, A. Fuertes, and *J. P, Am. Chem .Soc*, 132, **13**, (2010).

[25] M. Higashi, Y. Yamanaka, O. Tomita, and R. Abe, *APL Materials,* **3**, 104418 (2015).

[26] M. Higashi, K. Domen, and R. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **28**, 10238–10241 (2013).

[27] M. Higashi, R. Abe, K. Teramura, T. Takata, B. Ohtani, K. Domen, *J. Chem. Phys. Lett*. **452**, 120-123 (2008).

[28] F. Oehler, S. G. Ebbinghaus, *J. Solid State Sci.* **54**, 43-48 (2016).

[29] J. Ueda, P. Dorenbos, A. J. J. Bos, A. Meijerink, and S. Tanabe, *J. Phys. Chem. C*, **44**, 25003–25008 (2015).

[30] J. Vasalek, *Phys. Rev*, Vol. **17**, p. 475 (1921).

[31] G. Busch, P. Scherrer, *Naturwiss*, Vol. **23**, p. 735 (1935).

[32] B. W. Land, I.M.M Goldman, C. R. Acad. *Sci. U.R.S.S.* Vol. **46**, 177 (1945).

[33] V. A. Bokovand.I E. Mylinkova, Sov Phys. Solid State (1961).

[34] M. E. Lines and A. M. Glass, Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials, Clarendon Press, Oxford (1977).

[35] F. Jona and G. Shirane, Ferroelectric Crystals, Pergamon Press, Oxford (1962).

[36] B. Guiffard, Elaboration et caractérisation des céramiques ferroélectriques de type PZT fluorés, Thèse doct, INSA de Lyon (1999).

[37] A. Elmsbahi, Elaboration par voie sol-gel et Etude Physico-chimique et diélectrique de $PbTiO_3$ Dopé au calcium et au lanthane. Thèse doct., Université Sidi Mohemed Ben Abdellah Fés (2006).

[38] G. Shirane, R. Nathans, O. Steinsvoll and H.A. Alperin. Phys. Rev. Lett. **15** (1965).

[39] F. Giraud, Modélisation causale et commande d'un actionneur piézo-électrique à onde progressive, thèse doct. Université Lille I, 9 juillet (2002).

[40] M. Bullo. Modélisation et commande du moteur piézoélectrique à onde progressive.

Thèse doct. École Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2005).

[41] G. Lippman, "Principe de la conservation de l'électricité". Annales de chimie et de physique 24: 145 (1881).

[42] F. Abdi, M.D. Fontana, M. Aillerie, C. Carabatos-Nedelec& K. Wojcik, *Ferroelectric*s, **107**, 1249-1254 (1990).

[43] S. M. Kostritskii, O. G. Sevostyanov, P. Bourson, M. Aillerie, M. D. Fontana, *Ferroelectrics*, **352,** 309-319 (2007).

[44] F. Abdi, M.D. Fontana, M. Aillerie & G. Godefroy, Ferroelectric, **133**,175-180 (1992).

[45] F. Abdi, M.D. Fontana & M. Aillerie, Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section B: Non Linear Optics **16**, 65-78 (1996).

[46] G. Sebald . Nouveaux monocristaux à fort conversion piézoélectrique, croissance Modélisation et caractérisation. Thèse doct. INSA de Lyon, 20 Septembre (2004).

[47] A. Benayad. Matériaux, monocristallins à forte activité piézoélectrique, élaboration, caractérisation et application. Thèse doct. Université Béchar (2005).

[48] T. Lamcharfi, Elaboration par voie hydrothermale et caractérisations des céramiques ferroélectriques de type pérovskite PZT dopées au lanthane. Thèse doct. d'état. Université –Fés (2005).

[49] A .Aydi. Elaboration et caractérisations diélectriques de céramique ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $MSnO_3$-$NaNbO_3$ (M =Ba, Ca), thèse doct. Université de Limoge, 5 Mars (2005).

[50] Benoit Guifard . Elaboration et caractérisation de céramique ferroélectrique de type PZT Flouré. Thèse doct. Université Msila 01 October (1999).

[51] H. Lefébvre, caractérisation diélectrique, piézoélectrique et électroacoustique de copolymères ferroélectriques fluorés, thèse Doct . INSA de Lyon (1993).

[52] S. Nenez "Céramiques diélectriques commandables pour applications micro-ondes: composites à base de titanante de baryum-strontium et d'un oxyde non ferroélectrique", Thèse, Université de Bourgogne, (2001).

[53] P. Dubernet "Céramiques ferroélectriques de type KTN: études diélectriques en larges gammes de fréquence et de température", Thèse, Université de Bordeaux, N° ordre: 1740, (1997).

[54] C. Huber. « Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques Accordables pour applications hyperfréquences ».thèse, Université Bordeaux I (2003).

[55] C. Elissalde, M. Maglione1, J.C. Nièpce, Verres Céramiques & Composites, Vol. **1**, 12-27 (2011).

Chapitre II

Méthodes & Concepts

II.1 Introduction

La solution de l'équation de Schrödinger dans un système à plusieurs particules où siègent de fortes interactions entre électrons, n'est accessible qu'au prix de certaines approximations.

Au niveau des méthodes de premiers principes deux grandes écoles se rencontrent :

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

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

Dans le présent chapitre, les effets relativistes seront négligés et par conséquent l'équation de Dirac ne sera pas présentée.

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

La difficulté dans un calcul de premiers principes réside dans la forte interaction inter-électronique. Le déplacement d'un électron est corrélé à celui des autres électrons du système et pour cette raison, la fonction d'onde de l'état fondamental vrai ne pourra pas être exprimée comme un produit de fonctions d'onde d'électrons individuels. Cette dépendance de la fonction d'onde du système vis-à-vis des coordonnées de tous les électrons est à ce point complexe que seul le cas de l'atome d'hydrogène peut être traité de manière exacte.

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

Voici quelques symboles utilisés dans ce manuscrit.

T : énergie cinétique	V : énergie potentielle
V : potentiel coulombien	
$\hat{T}$: opérateur cinétique	$\hat{V}$: opérateur potentiel
H : opérateur hamiltonien	
Ψ : fonction d'onde multiélectronique	φ_i : fonction d'onde mono-électronique
i et j : indice électronique	
α et β : indice nucléaire	
Z_α: charge nucléaire	
r : indique une distance ou une position	
ρ : densité électronique	

II.2 Résolution de l'équation de Schrödinger (procédure classique)

Comme nous venons de le mentionner, l'équation de Schrödinger permet de rendre compte du comportement de systèmes constitués de particules élémentaires (électrons et noyaux). En chimie, il sera possible d'étudier la structure atomique, la réactivité des molécules ou des solides selon les applications. Trois termes fondamentaux propres au système sont réunis dans cette équation : l'opérateur Hamiltonien, H, l'énergie, E, et la fonction d'onde, Ψ.

Il nous semble essentiel, dans un premier temps, de résumer les différentes étapes habituellement suivies lors de la résolution de cette équation pour un système constitué de M noyaux et de N électrons [1-3].

II.2.1. Identification des différentes contributions présentes dans l'Hamiltonien

L'opérateur H représente les différentes contributions à l'énergie totale du système. Soit un système constitué de N électrons (él) et de M noyaux (noy), l'opérateur Hamiltonien sera tel que :

$$\hat{H} = \hat{T}_{él} + \hat{T}_{noy} + \hat{V}_{noy-él} + \hat{V}_{él-él} + \hat{V}_{noy-noy} \qquad \text{(II.1)}$$

Soit

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla_{\alpha}^{2} - \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{M}\nabla_{\alpha}^{2} - \sum_{i=1}^{N}\sum_{\alpha=1}^{M}\frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_{\alpha=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha=1}^{M}\sum_{\beta>\alpha}^{M}\frac{1}{r_{r\beta}} \qquad \text{(II.2)}$$

Comme le montrent ces deux équations, cet opérateur peut être décomposé en deux contributions, cinétique et potentielle. La partie cinétique est constituée de deux termes, ($T_{él}$) pour les électrons et (T_{noy}) pour les noyaux. Au niveau des contributions à l'énergie potentielle, l'interaction électrostatique attractive entre les électrons et les noyaux ($V_{noy\text{-}él}$) est stabilisante, alors que les interactions électrostatiques entre électrons ($V_{él\text{-}él}$) et entre noyaux ($V_{noy\text{-}noy}$) sont répulsives et donc déstabilisantes. La réactivité de la cohésion d'une structure, et l'ensemble de ses propriétés découlent de la combinaison de chacun de ces termes. Une illustration est donnée sur la Fig.II.1.a. Le système étudié est un réseau carré constitué de M = 9 noyaux (sphères noires) et de N électrons (filaments entrelacés). Les N électrons sont représentés par un filament car ils sont indissociables et indiscernables [3].

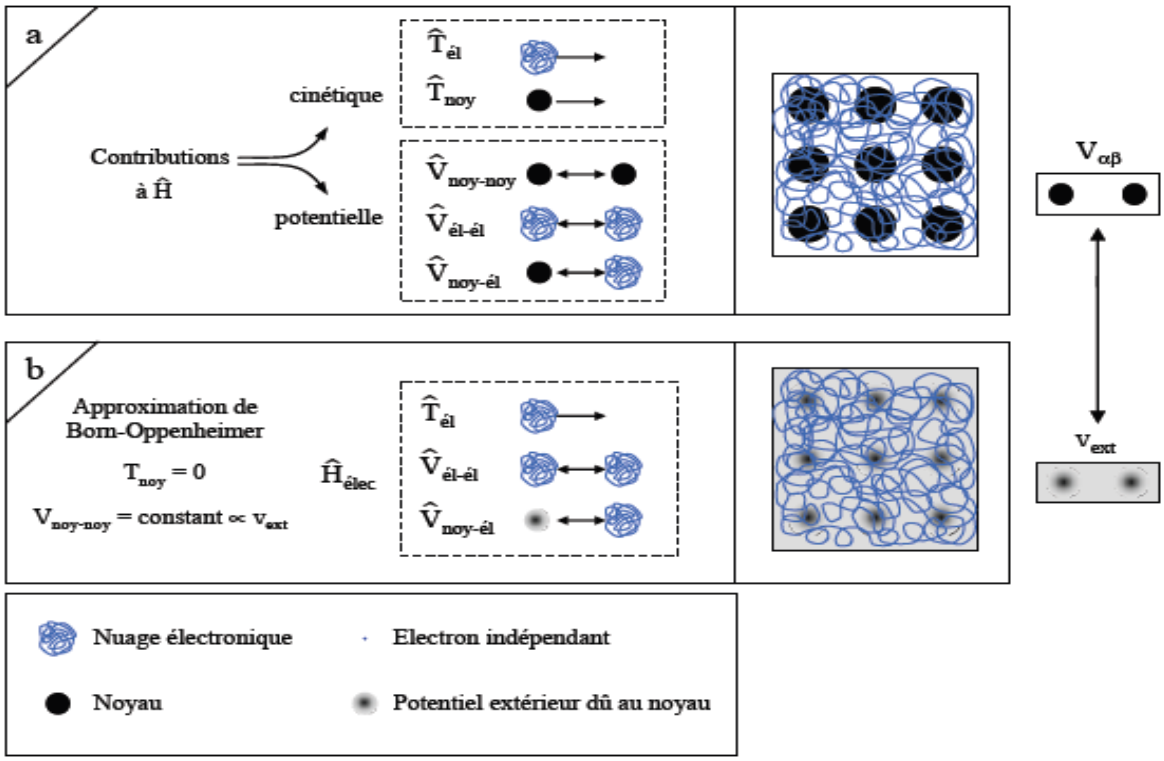


Figure (II.1): Passage d'un problème de (N noyaux + M électrons) à un problème à N électrons.

A ce stade l'opérateur Hamiltonien est dépendant de (N + M) particules en interaction, où un premier niveau d'approximation peut être atteint en considérant la différence de masse entre les électrons et les noyaux.

II.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation se base sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron. Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé, c'est-à-dire que les noyaux seront considérés comme figés. Dans ce contexte, l'énergie cinétique des noyaux est nulle ($T_{noy} = 0$) et l'énergie coulombienne ($V_{noy\text{-}noy}$) due à la répulsion entre noyaux devient une constante (Fig. II.1.b). A ce stade, nous passons d'un problème pour lequel il nous fallait résoudre l'équation de Schrödinger d'un système à N électrons + M noyaux, à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à N électrons ressentant le potentiel des noyaux (potentiel extérieur, $V_{ext} \propto V_{noy\text{-}noy}$). L'Hamiltonien ne contient alors que des contributions de types mono-électronique ($T_{él}$ et $V_{noy\text{-}él}$) et bi-électronique ($V_{él\text{-}él}$) :

$$\hat{H}^{élec} = \hat{T}_{él} + \hat{V}_{noy\text{-}él} + \hat{V}_{él\text{-}él} \qquad \text{(II.3)}$$

Soit

$$\hat{H}^{élec} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N} \sum_{\alpha=1}^{M} \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} \frac{1}{r_{ij}} \qquad \text{(II.4)}$$

Il est à noter que les deux représentations N électrons en interaction + M noyaux et N électrons en interaction avec le potentiel extérieur sont équivalentes d'un point de vue formel.

II.2.3 Principe variationnel

Il nous faut maintenant résoudre l'équation de Schrödinger pour $\hat{H}_{élec}$, de sorte à déterminer l'énergie ($E_{élec}$) et la fonction d'onde ($\Psi_{élec}$) propres au système. Or, en pratique, il n'est pas possible d'accéder de manière exacte à ces quantités. Au contraire, la fonction d'onde du système à l'état fondamental (Ψ_{fond}) peut être obtenue en recherchant l'énergie correspondante (E_{fond}) qui obéit à un principe variationnel. Autrement dit, dans le cas où la fonction d'onde (Ψ_{test}) n'est pas celle de l'état fondamental, il lui correspondra une énergie (E_{test}) supérieure à celle de l'état fondamental (E_{fond}). La stratégie pour accéder à l'énergie de

l'état fondamental et à sa fonction d'onde se résume donc à minimiser la fonctionnelle E[Ψ] pour des fonctions d'onde à N électrons [2].

Soit un système défini par un nombre d'électrons (N), des positions (R_α) et des charges nucléaires (Z_α), nous pourrons construire l'Hamiltonien correspondant, et de ce fait accéder à la fonction d'onde (Ψ_{fond}) et à l'énergie (E_{fond}) fondamentales propres à ce système.

$$\{N, Z_\alpha, R_\alpha\} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_{fond} \Rightarrow E_{fond} \text{ (et les autres propriétés).}$$

II.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Alors que les méthodes Hartree-Fock conduisent à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde (Ψ), pour les méthodes DFT l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique du système (ρ). Un des grands attraits des méthodes DFT est de résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que l'observable ρ définie dans l'espace physique R^3, au lieu de le faire dans l'espace de configuration à 3N variables, dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock). Toutefois cette possibilité de se soustraire au problème à N corps par l'usage de la densité électronique s'effondre lorsqu'il faut donner une expression analytique de l'énergie comme fonctionnelle de la densité. Avant d'aborder les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité, il nous paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie, la densité électronique (ρ).

II.3.1 La densité électronique

Au cours de l'identification des différentes contributions à l'Hamiltonien, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisée en tant que particule individuelle, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique (ρ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. Dans l'exemple du réseau carré, nous pouvons voir sur la Fig. (II. 2b) que l'image de la structure atomique est reproduite au niveau de la densité électronique. En effet, les électrons sont essentiellement localisés au voisinage des noyaux.

La densité électronique ρ(**r**) est une fonction positive dépendant uniquement des trois coordonnées (*x*, *y*, *z*) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\rho(r \longrightarrow \infty) = 0 \qquad \text{(II.5)}$$

$$\int \rho(r)dr = N \qquad \text{(II.6)}$$

Pour résumer, nous pouvons dire que la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable. De plus, comme nous venons de l'indiquer, ρ(**r**) est définie dans l'espace physique à trois dimensions alors que Ψ est définie dans l'espace de configuration à 3N dimensions. Finalement, il peut être remarqué que ρ(**r**) semble contenir assez d'information pour décrire le système (Fig. II.2b)**,** tandis que Ψ dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires dans la description de la liaison chimique [2].

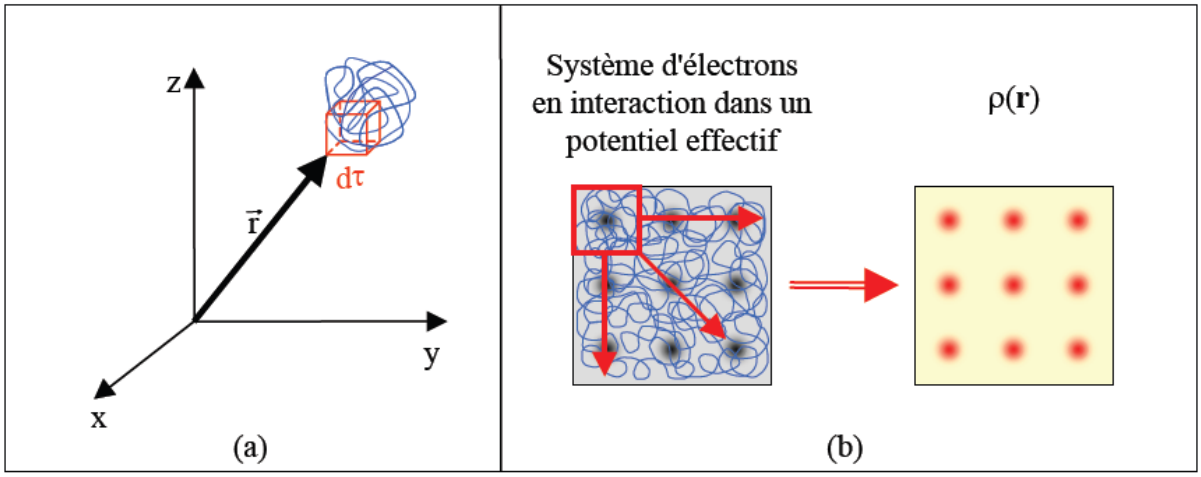


Figure (II.2): Définition de la densité électronique (représentation schématique)

L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous forme de deux théorèmes.

II.3.2 Premier théorème de Hohenberg-Kohn : E = E[ρ]

Rappelons que pour un système électronique décrit par l'Hamiltonien $H_{élec}$ (équation II.3), l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées par la minimisation de la fonctionnelle E[Ψ]. Pour un système à N électrons, le potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ fixe est

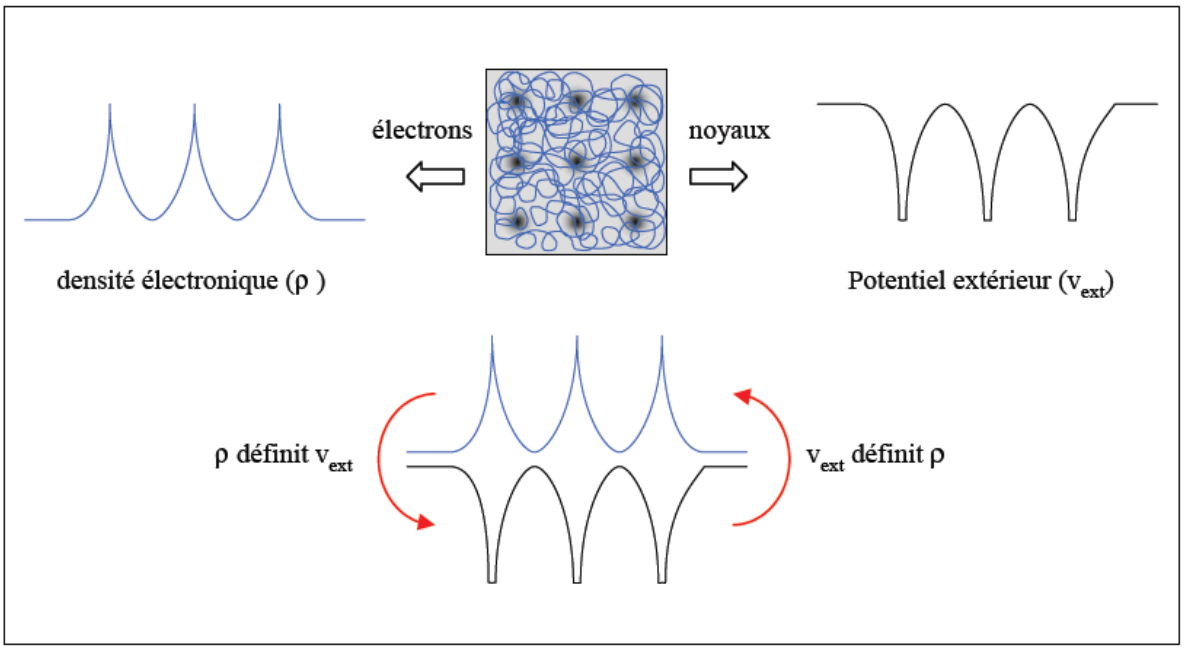


Figure (II. 3): Premier théorème de Hohenberg et Kohn.

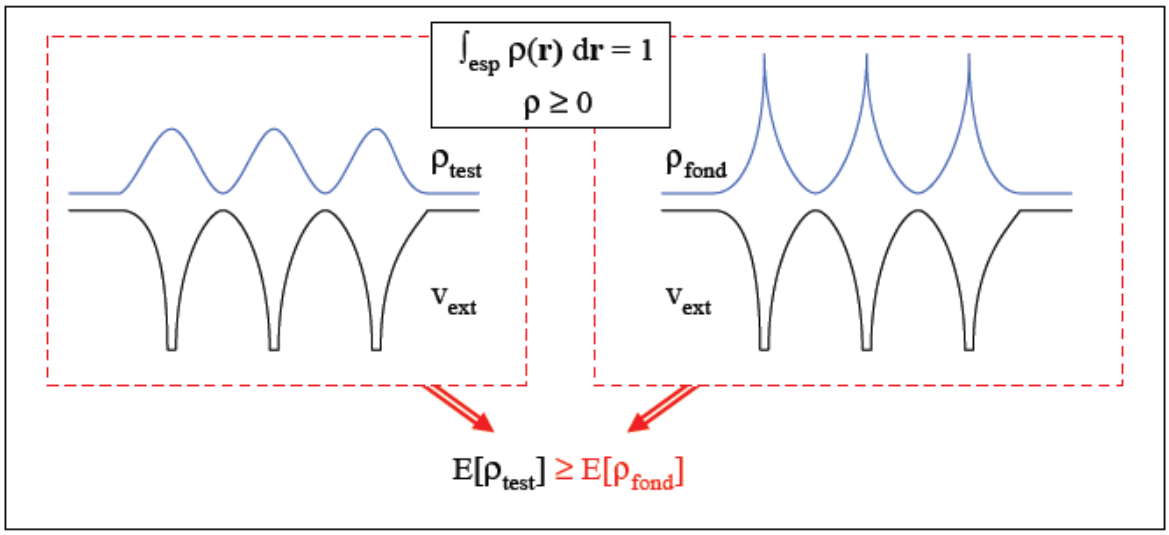


Figure (II.4): Second théorème de Hohenberg et Kohn.

l'Hamiltonien $H_{élec}$. Ceci signifie que si nous connaissons le nombre d'électrons N du système ainsi que le potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$, alors nous pouvons déterminer de façon unique l'Hamiltonien et donc accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental [2, 4, 5]. Le potentiel extérieur reflète donc parfaitement les différentes caractéristiques d'un composé.

Qu'en est-il à présent si nous considérons le point de vue électronique? La figure II.3 montre ces deux façons d'envisager un système atomique, ou bien à travers les noyaux via le potentiel extérieur, ou bien à travers son nuage électronique via la densité électronique. Il apparaît très clairement une étroite relation entre ces deux quantités, l'une semblant être l'image de l'autre.

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn, consiste à donner une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique. Le potentiel $V_{ext}(\mathbf{r})$ est en effet déterminé, à une constante près, par la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Puisque ρ fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ détermine également de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système. Si nous reprenons le cheminement que nous avons suivi précédemment lorsque nous avons exposé le principe variationnel, nous pouvons y ajouter la densité électronique (ρ) comme variable de départ définissant le nombre d'électrons (N) et le potentiel extérieur (Z_α et R_α).

$$\rho \Rightarrow \{N, Z_\alpha, R_\alpha\} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_{fond} \Rightarrow E_{fond} \text{ (et les autres propriétés)}$$

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité $\rho(\mathbf{r})$, $E = E[\rho(\mathbf{r})]$, que nous pouvons réécrire en séparant les parties dépendantes du système (N, V_{ext}) de celles qui ne le sont pas.

$$E[\rho(r) = T_{él}[\rho(r)] + V_{él-él}[\rho(r)] + V_{noy-él}[\rho(r)] \quad \text{(II.7)}$$

$$= F_{Hk}[\rho(r)] + \int \rho(r)\, V^{ext}(r) dr \quad \text{(II.8)}$$

$$et\ F_{HK}[\rho(r)] = T_{él}[\rho(r)] + V_{él-él}[\rho(\boldsymbol{r})] \quad \text{(II.9)}$$

Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle dite de Hohenberg-Kohn (F_{HK}). Cette nouvelle fonctionnelle contient $T_{él}[\rho]$, l'énergie cinétique électronique et $V_{él\text{-}él}[\rho]$, l'énergie potentielle due à l'interaction entre électrons. Les

expressions explicites de ces deux fonctionnelles ne sont pas connues, par contre nous pouvons extraire de $V_{él-él}$ la partie classique, énergie de Hartree $(V_{él-él}^{cla}[\rho])$

$$(V_{él-él}^{cla}[\rho(r) = \frac{1}{2}\int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \qquad \text{(II.10)}$$

II.3.3 Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn : Principe variationnel

Nous venons d'établir que la densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes d'un système électronique. Seulement, comment pouvons-nous être sûrs qu'une densité donnée est celle de l'état fondamental recherché ? Hohenberg et Kohn répondent à cette question à travers leur second théorème que nous pouvons énoncer de la façon suivante : l'énergie $E[\rho_{test}]$, associée à toute densité d'essai, satisfaisant les conditions limites nécessaires $\rho_{test}(\mathbf{r}) \geq 0$ et $\int \rho_{test}(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = N$ et associée à un potentiel extérieur V_{ext}, est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental, $E[\rho_{fond}]$ (Fig.II.4) [4]. Ce théorème n'est rien d'autre que le principe variationnel exprimé pour des énergies fonctionnelles d'une densité, $E[\rho]$ et non d'une fonction d'onde, $E[\Psi]$. Or, d'après le premier théorème, une densité d'essai définit son propre hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai. De là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\Psi_{test}|\hat{H}|\Psi_{test} = E[\rho_{test}] \geq E[\rho_{fond}] =< \Psi_{fond}|\hat{H}|\,\Psi_{fond} > \qquad \text{(II.11)}$$

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

II.3.4 Equations de Kohn-Sham

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn offrent donc un cadre théorique permettant d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger via la densité électronique comme variable principale. L'énergie totale d'un système de N électrons interagissant est donc fonctionnelle de la densité et la recherche de l'énergie de l'état fondamental peut être réalisée de manière itérative en se basant sur une loi variationnelle.

Système réel (interaction)	Système fictif (sans interaction)
Fonction d'onde (Ψ) à N électrons	N fonctions ($\varphi_{\square}$) d'onde à un "électron"
$\rho(r) = \int \lvert\Psi\rvert^2 dr \dots dr_N$	$\rho(r) \sum_{i=1}^{N} \lvert\varphi_i(r)\rvert^2$
$T_{él}[\rho(r)] = ?$	$T_{él}^{ind}[\rho(r)] = \sum_{i=1}^{N} \left\langle \varphi_i \middle\vert -\frac{\nabla^2}{2} \middle\vert \varphi_i \right\rangle$ $T_{él}^{ind}[\rho(r)] = ?$
$V_{él-él}[\rho(r)] = ?$	$V_{él-él}^{cla}[\rho(r)] = \frac{1}{2}\int \frac{\rho(r)\rho(r')}{\lvert r-r'\rvert} dr dr'$ $V_{él-él}^{ncla}[\rho(\boldsymbol{r})] = ?$
$F_{HK}[\rho(r)] = T_{él}[\rho(r)] + V_{él-él}[\rho(r)]$	$F_{HK} T_{él}^{ind}[\rho(r)] + V_{él-él}^{cla}[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)]$
$E[\rho(r) = F_{HK}[\rho(r) + \int \rho(r) V^{ext}(r) dr$	$E[\rho(\boldsymbol{r})] = T_{él}^{ind}[\rho(r)] + \int \rho(r) V^{eff}[\rho(r)] dr$ $V^{eff}[\rho(r)] = V^{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{\lvert r-r'\rvert} dr + V_{Xc}[\rho(r)]$

Tableau (II. 1): Comparaison du système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur à un système équivalent d'électrons indépendant dans un potentiel effectif.

Au cours de ces différents traitements de l'énergie totale du système nous avons donc introduit une nouvelle fonctionnelle, dite universelle du fait qu'elle ne dépend pas du système électronique, F_{HK}, la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn. Comme nous l'avons vu précédemment, cette fonctionnelle regroupe deux termes ($T_{él}$ et $V_{él\text{-}él}$) eux-mêmes fonctionnelles de la densité. Seulement leur expression analytique pour le système de N électrons interagissant est inconnue.

Kohn et Sham ont envisagé ce problème sous un autre angle [6]. De la même manière que l'expression exacte de l'énergie potentielle classique est connue (énergie de Hartree), ils ont pensé qu'il était primordial d'avoir une expression aussi précise que possible pour le terme énergie cinétique. Pour ce faire, ils ont introduit la notion d'un système fictif d'électrons sans interaction de même densité $\rho(\mathbf{r})$ que le système d'électrons en interaction. En se basant sur ce système de référence, il est alors possible de donner une expression exacte à l'énergie cinétique d'un système de N "électrons" non interagissant comme une fonctionnelle de la densité $\rho(\mathbf{r})$. Cette correspondance entre systèmes d'électrons en interaction et sans interaction a en réalité de nombreuses conséquences (Tableau II.1) [3] :

- Passage d'une description basée sur une fonction d'onde à N électrons (Ψ) à N fonctions d'ondes à N « électrons » (φ_i) ;
- Détermination de la densité électronique à travers la sommation des $|\phi_i|^2$ sur tous les états occupés au lieu de considérer l'intégrale de $|\Psi|^2$ sur toutes les variables de l'espace exceptée une définie par **r** ;
- L'énergie cinétique ($T_{éle}$) et l'énergie potentielle ($V_{él\text{-}él}$) des N électrons en interaction sont toutes deux scindées en deux parties que nous pouvons dénommé classique et non classique (Fig. II.5)**.** l'énergie cinétique classique provient du système de référence d'électrons indépendants et l'énergie coulombienne classique n'est rien d'autre que l'énergie de Hartree. Le reste, énergie cinétique et potentielle non-classique, a été regroupé dans une quantité appelée énergie d'échange et corrélation, E_{XC}. Une manière de définir cette nouvelle fonctionnelle et de dire qu'elle contient tout ce qui n'est pas connu de manière exacte.

$$E_{XC} = \left(T_{él} - T_{él}^{ind}\right) + \left(V_{él-él} - V_{él-él}^{cla}\right) = T_{él}^{dep} + V_{él-él}^{ncl} \qquad \text{(II.12)}$$

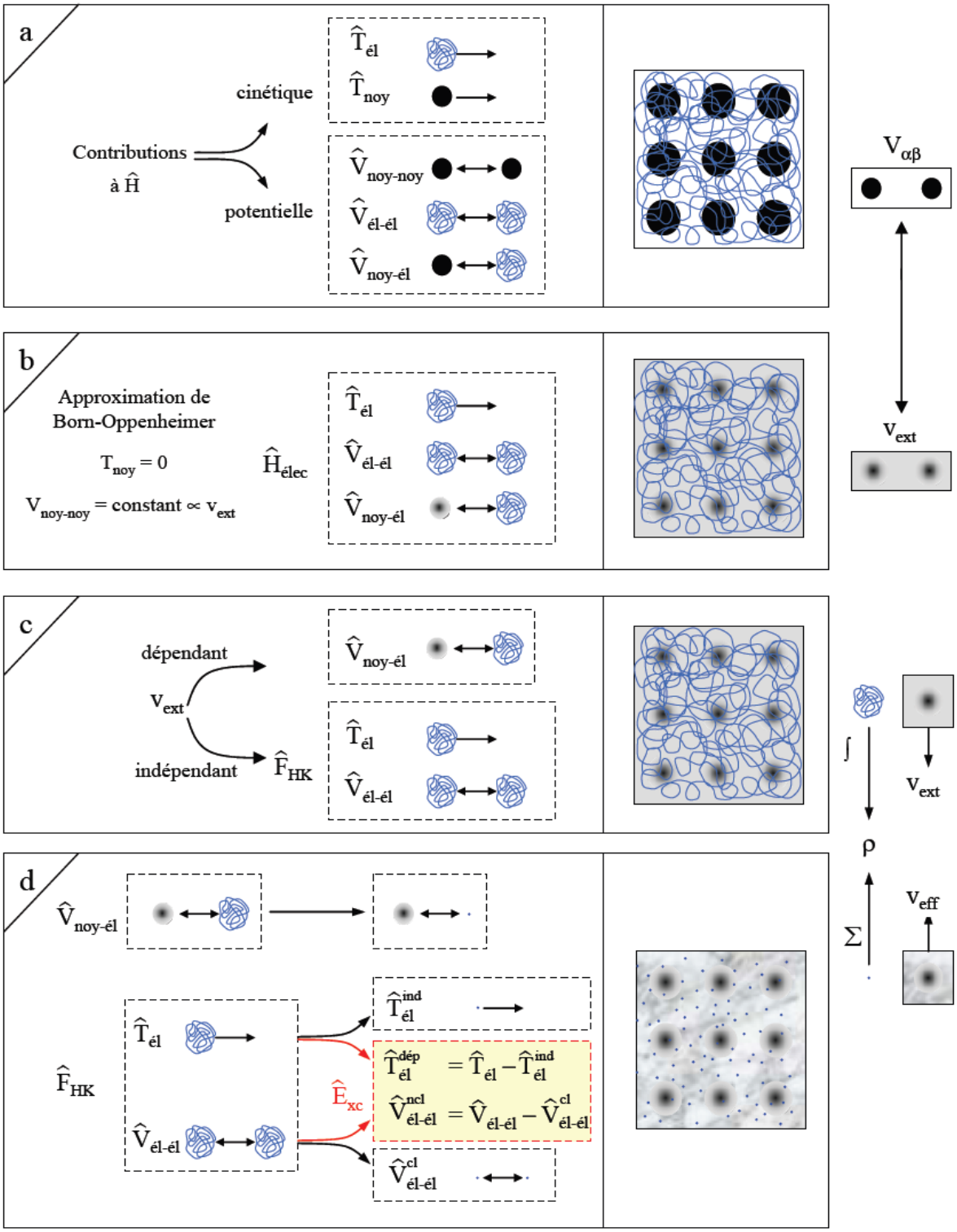


Figure (II.5): Passage d'un problème à N électrons en interaction à un problème à N électrons indépendants.

- Ce terme d'échange et corrélation se retrouve au niveau de l'expression de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn (F_{HK}). Nous passons d'une expression pour laquelle nous ne connaissions pas la forme mathématique des deux fonctionnelles $T_{él}[\rho]$ et $V_{él\text{-}él}[\rho]$ à une expression où les fonctionnelles $T_{él}^{ind}[\rho]$ et $V_{él-él}^{cla}[\rho]$ sont connues et où le terme E_{xc} représente ce qui n'est pas connu, c'est-à-dire l'énergie d'échange et corrélation. Ce terme correspond précisément à ce qui nécessitera des approximations. Kohn et Sham à travers cette approche ont donc transféré ce qui n'est pas connu dans le terme le plus petit, De ce fait, l'erreur commise sera faite sur une petite contribution à l'énergie totale du système ;
- L'énergie totale du système passe alors d'une somme de contributions indépendantes (F_{HK}) et dépendantes du potentiel externe (V_{ext}), à la somme de l'énergie cinétique des particules indépendantes ($T_{él}$) avec un terme dépendant d'un potentiel effectif ;
- Ce potentiel effectif (V_{eff}) contient le potentiel externe (V_{ext}), la contribution classique à l'énergie potentielle des particules sans interaction et le potentiel d'échange et corrélation (V_{xc}) défini comme :

$$V_{XC} = \frac{\delta E_X}{\delta \rho} \qquad \text{(II.13)}$$

Le choix de Kohn et Sham de se référer à un système fictif de N électrons sans interaction implique la résolution de N équations de Schrödinger "monoélectroniques". Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes, les équations de Kohn et Sham [7] :

La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons.

$$\rho(r) \mapsto V^{eff}[\rho(r)] = V^{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr + V_{ext}[\rho(r)] \qquad \text{(II.14)}$$

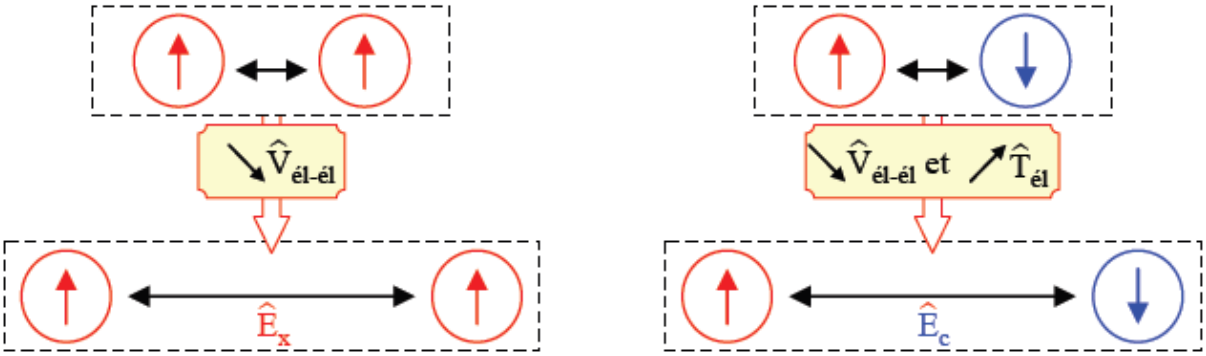
La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir les φ_i.

$$V_{eff}(r) \mapsto \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V^{eff}(r)\right]\varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \qquad \text{(II.15)}$$

La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions d'onde mono-électroniques.

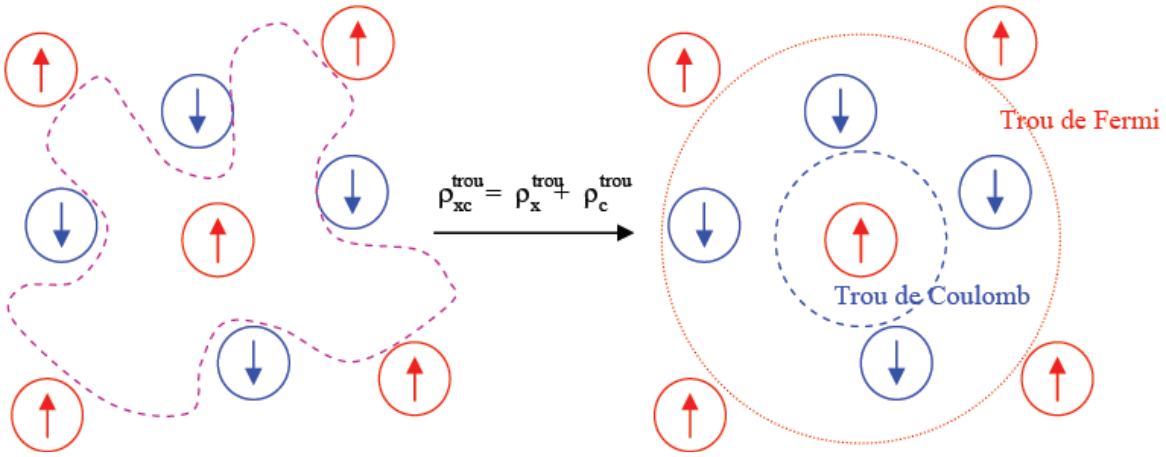
$$\varphi_i(r) \longmapsto \rho(r) = \sum_{i=1}^{N} |\varphi_i(r)|^2 \qquad \text{(II.16)}$$

Ces trois équations du fait de leur interdépendance doivent être résolues de manière auto-cohérente.



(a) (b)

Figure (II.6) : Représentation schématique de l'effet de (a) l'échange et de (b) la corrélation.



(a) (b)

Figure (II.7): Forme du trou d'échange et corrélation (a) et son approximation locale (b).

II.4 Traitement de l'échange et de la corrélation

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitalaire de Kohn et Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho]$ et finalement à une énergie d'échange et corrélation $E_{XC}[\rho]$. A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation, de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système.

II.4.1 Justification de l'approche de Hohenberg et Kohn

L'énergie d'échange et corrélation regroupe donc les termes cinétiques et électrostatiques non-classiques ($T_{él}^{dep}$ et $V_{él-él}^{ncl}$). Par non-classique, il faut entendre la considération des corrélations entre les mouvements des électrons du fait de leur nature quantique. En effet, les électrons en tant que fermions (spin demi-entier) ont un comportement collectif régi par deux grands principes. D'une part, deux électrons de même état de spin ne peuvent se trouver dans une même région de l'espace : principe d'exclusion de Pauli (les électrons de même spin se repoussent). D'autre part, deux électrons de moment de spin opposés peuvent s'apparier et donc occuper la même région de l'espace. Ces interactions inter-électroniques d'ordre purement quantiques, car gouvernées par le spin, doivent être prises en compte dans E_{XC}.

La partie échange rend compte du gain en énergie coulombienne dû au respect du principe de Pauli (exclusion entre deux électrons de même spin), tandis que la corrélation correspond au juste équilibre entre le gain en énergie coulombienne et le coût en énergie cinétique lorsque deux électrons d'état de spin différents sont séparés [8].

Le choix de Kohn et Sham est des plus judicieux, car comme l'illustre la figure (II. 7) l'approximation est faite sur la plus petite contribution à l'énergie totale. Dans le cas présent il ne figure que l'échange dont l'effet est dominant dans E_{XC} ($E_C \approx 10\ \% E_X$) [9].

II.4.2 Trous d'échange et de corrélation

Une manière d'illustrer notre propos est de considérer qu'un électron en interaction avec le reste du système peut être représenté comme accompagné d'un trou d'échange et de corrélation. Ce trou, de par sa forme, a pour particularité d'exclure la présence d'électrons de

même spin dans la région définie par l'électron et également de définir la position la plus probable d'un électron de spin différent au voisinage de l'électron (Fig. II.7a) [10]. Le trou d'échange et corrélation peut être subdivisé en trou de Fermi, pour l'échange et trou de Coulomb, pour la corrélation. Dans le cas d'une approche locale, la forme du trou sera sphérique dans notre vue de l'esprit **(**Fig. II.7b).

II.4.3 L'Approximation de la Densité locale (LDA)

L'approximation la plus répandue pour calculer le terme d'échange et corrélation est la *Local Density Approximation*, ou LDA. Cette approximation fait l'hypothèse que la densité fluctue assez lentement. Elle remplace donc le potentiel d'échange et corrélation en chaque point de l'espace par celui d'un gaz uniforme d'électrons qui interagissent. Le gaz d'électrons est pris de la même densité que la densité au point calculé. Ceci permet d'en donner une expression exacte en interpolant des calculs Monte-Carlo. Ceci a été fait au début des années 80 [11]. La LDA est souvent une approximation efficace, même quand la densité fluctue de manière non négligeable. Cependant, elle a certains désavantages, comme une sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille [12, 13]. L'erreur sur les paramètres structuraux est souvent faible (de l'ordre de 1 à 2 %), mais peut devenir importante quand des liaisons de types Van der Vaals sont en jeu.

II.4.4 L'Approximation du gradient généralisé (GGA)

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange et corrélation des termes dépendant du gradient de la densité. La GGA (generalized gradient approximation) [14] permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. Elle donne de bons résultats et permet d'améliorer les énergies de cohésion et les paramètres de maille. Cependant, l'amélioration par rapport à la LDA n'est pas toujours systématique car la GGA sur corrige parfois la LDA [15, 16]

II.5 La DFT+U

La DFT conventionnelle donne des résultats incorrects pour les systèmes comportant de fortes corrélations électroniques. Ainsi, pour certains matériaux, dont le caractère isolant est connu, la DFT prédit des liaisons métalliques ou de faibles gaps [17]. Le problème est du à

l'utilisation de fonctionnelles d'échange-corrélation conduisant à une mauvaise estimation de la corrélation électronique [18]. C'est principalement le cas pour des matériaux contenant des ions à couches *d* ou *f* incomplètes.

Les électrons *d* et *f* sont localises sur chaque atome de métal et les termes d'énergie coulombienne et d'échange interatomique associes sont à la fois nombreux et larges, compte tenu de la présence de nombreux électrons et l'encombrement local des fonctions d'onde impliquées. Comme la DFT conventionnelle n'annule pas convenablement l'auto-interaction électronique, la répulsion électron-électron est surestimée. Ainsi, les calculs DFT conventionnels ne délocalisent pas correctement les électrons en vue de réduire l'énergie de répulsion, ce qui donne à un isolant un caractère métallique.

Pour résoudre ce problème, on utilise des méthodes qui représentent avec précision les énergies d'auto-interaction, en particulier celles qui proviennent des électrons dans les états localises [19-23]. Parmi ces méthodes, la méthode DFT+U [24, 25] donne de bons résultats à la fois pour l'énergie de cohésion, la largeur de bande interdite (gap) et le moment magnétique. Dans cette méthode, les interactions entre électrons dans des états localises sur le même centre atomique sont traitées de la même façon que dans la méthode Hartree-Fock, le reste étant traité par la DFT.

$$E^{DFT+U}[\rho,\{n_{Il m\sigma}\}] = E^{DFT}[\rho] + E^{on-site}[\{n_{Il m\sigma}\}] - E^{dc}[\{N_{Il\sigma}\}] \qquad \text{(II.17)}$$

Ici, E^{DFT+U} est l'énergie totale du système, E^{DFT} est l'énergie du système donne par la DFT (basée sur la densité électronique ρ),$E^{on-site}$ est l'énergie de Hartree- Fock provenant des interactions sur site entre électrons localisés, et E^{dc} est le terme de double comptage qui corrige les contributions à l'énergie totale incluses à la fois dans E^{DFT} et $E^{on-site}$. L'énergie d'interaction sur site$E^{on-site}$ dépend du nombre d'électrons qui occupent les orbitales localisées $\phi_{Il m\sigma}$, qui sont centrées sur un atome I et caractérisées par un moment angulaire l, un nombre quantique magnétique m, et un spin σ. Les nombres d'occupation $n_{Il m\sigma}$ sont obtenus par projection des orbitales DFT de Kohn-Sham pour le système total en un ensemble de ces orbitales localisées. La valeur $N_{Il\sigma}$ qui entre en compte dans E^{dc} correspond au nombre total d'électrons pour un spin et un moment angulaire donnés qui sont localisés sur I, i, e. $N_{Il\sigma} = \sum_m n_{Il m\sigma}$.

Evaluer l'énergie avec l'équation (II.17) requiert des expressions pour $E^{on-site}$ et E^{dc} Plusieurs expressions ont été proposées dans la littérature [26, 27]. Nous n'insisterons que sur l'approche invariante d'un point de vue rotationnel proposée par Dudarev [27], qui sera désignée comme seule méthode DFT+U pour la suite des calculs. Elle conduit à la fonctionnelle d'énergie totale suivante :

$$E^{DFT+U}[\rho,\{n_{Il m\sigma}\}] = E^{DFT}[\rho] + \sum_{I,l,m,\sigma} \frac{(U_{Il}-J_{Il})}{2}\left(n_{Il m\sigma} - n^2_{Il m\sigma}\right) \qquad \text{(II.18)}$$

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

Le paramètre U_{Il} décrit le surcout énergétique pour placer un électron supplémentaire sur le site I

$$U = E(d^{n=1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n) \qquad \text{(II.19)}$$

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

L'application de l'équation (II.18) nécessite le choix des paramètres U_{Il} et J_{Il}. Ces valeurs ne sont pas connues a priori et dépendent du système considère. Elles peuvent être déterminées en utilisant deux approches :

- soit elles sont déduites à partir de calculs Hartree-Fock (méthode ab initio) [28];
- soit à partir d'une étude de l'influence de ces paramètres sur différentes propriétés (paramètres de maille, gap, moment magnétique) ; on choisit de façon empirique une valeur de U qui correspond au meilleur compromis pour la prédiction des propriétés étudiées [29, 30].

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

II.6 La self –Consistance dans les calculs de la DFT

La résolution des équations de KS se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (1). On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{ent} pour diagonaliser l'équation séculaire : (H-εiS)=0, ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{sort} est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

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

$$\rho_{ent}^{-i} = (1-\alpha)\rho_{ent}^{i} + \alpha\rho_{sort}^{i} \qquad \text{(II.20)}$$

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

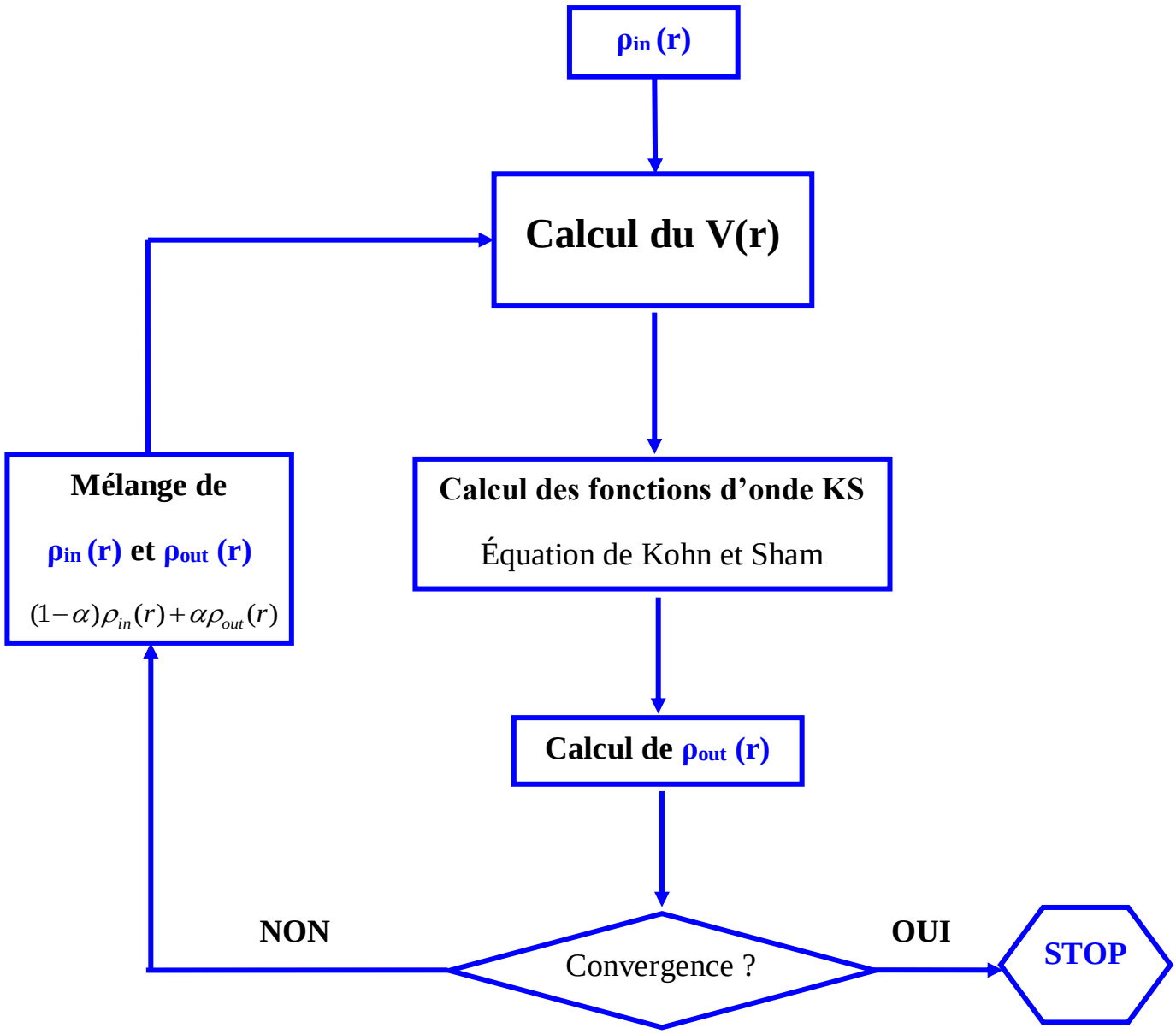


Figure (II.8): Le cycle self-consistant de la densité fonctionnelle

II.7 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

II.7.1 Introduction

Plusieurs méthodes de calcul de structure électronique existent. Leur point commun est la résolution des trois équations de Kohn et Sham de façon auto-cohérente. Leurs spécificités respectives se situent au niveau de la façon de représenter le potentiel, la densité électronique et surtout les orbitales mono-électroniques de Kohn et Sham. Les effets

relativistes au niveau des électrons peuvent être pris en compte au niveau du terme énergie cinétique des électrons indépendants. La périodicité ou non du composé peut être considérée. La forme du potentiel peut être plus ou moins précise, allant de la considération de pseudo-potentiels, à des potentiels de type Muffin-tin entre autres. Différents niveaux d'approximations pour le potentiel d'échange et corrélation peuvent être disponibles. Des calculs tenant compte de l'état de spin des électrons peuvent être réalisés. Finalement, la base utilisée pour représenter les orbitales de Kohn et Sham peut être très variée. Elle peut être constitué de fonctions localisées ou non, mais également entièrement numérique. Dans ce dernier cas, les fonctions d'ondes ne sont pas construites à partir d'une base, mais elles sont définies sur une grille numérique.

La base est essentielle, en ce sens qu'elle conditionne le champ d'investigation aussi bien du point de vue des systèmes étudiés que de leurs propriétés. De manière générale, une méthode est définie par sa base. A titre d'exemple, les trois méthodes utilisées sont LMTO, FLAPW et PW/PP. Le premier sigle signifie orbitales de type Muffin-tin linéarisées (Linear Muffin-tin Type Orbital), le second indique que le potentiel est complet et que la base est constituée d'ondes planes augmentées linéarisées (Full-potential Linearized Augmented Plane Waves), et le dernier sigle signifie que les fonctions de bases sont des ondes planes et que des pseudo-potentiels sont utilisés (Plane Waes / Pseudo Potentiel).

II.7.2. Caractéristiques générales de la méthode FLAPW

Cette méthode trouve ses origines dans les travaux de Slater [31]. La méthode APW (Augmented Plane Waves) est issue du constat suivant : la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale. Une façon de décrire un potentiel cristallin de type Muffin-tin (Fig.II.8) est donc de diviser l'espace en deux régions : une première région (I) constituée de sphères centrées sur chaque site atomique dans lesquelles les fonctions d'ondes seront basées sur des fonctions radiales ; une seconde région (II), dite interstitielle, se situant entre les atomes et pour laquelle les fonctions de bases seront des ondes planes. Dans cette approche, les fonctions de distribution radiales utilisées pour construire la base sont exactes seulement pour l'énergie de la bande considérée (énergie de pivot). Toute la difficulté de ce type de méthode est que cette fonction a une dépendance non linéaire vis-à-vis de l'énergie. Il est donc nécessaire de déterminer cette énergie de façon précise pour chaque bande avant de

pouvoir résoudre l'équation séculaire, qui permet de déterminer les énergies des orbitales de Kohn et Sham.

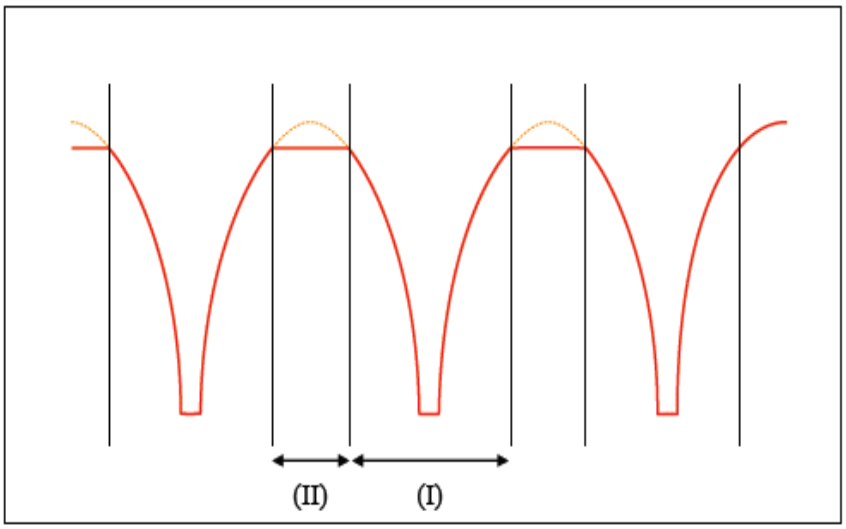


Figure (II.9): Approximation de la forme du potentiel (Muffin-tin).

Une solution pour pallier à ce manque de degré de liberté variationnel a été proposée par Andersen, basée sur l'utilisation de fonctions de base linéarisées [32]. L'idée est de rajouter dans la construction de la base la dérivée première de ces fonctions par rapport à l'énergie, afin de construire une base d'orbitales indépendante au premier ordre vis-à-vis de l'énergie. Leur dépendance non linéaire vis-à-vis de l'énergie étant négligée, les fonctions de base ne sont plus adéquates loin de l'énergie de pivot (quelques dizaines d'eV au dessus de E_F). En conséquence, après avoir définies les énergies de linéarisation (au centre de gravité des bandes occupées), il est possible de résoudre l'équation de Kohn et Sham à travers une seule diagonalisation.

Dans le cas de la méthode FLAPW, la base est constituée d'un jeu d'ondes planes (I) augmentées par des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques (Y_{lm}) linéarisées (II). Cette méthode dans sa version potentiel complet va au-delà de l'approximation Muffin-tin : le potentiel n'est pas contraint à être sphérique dans les sphères et constant entre elles. Ces méthodes dites à potentiel complet sont d'une très grande précision pour le calcul de l'énergie totale. FLAPW est donc une méthode qui a le double avantage d'offrir une description complète du potentiel ainsi que des électrons. Elle sera donc une méthode de choix dès que les propriétés visées feront intervenir les électrons de cœur

(spectroscopie d'absorption X [33], Mössbauer, …) et dès que la précision sur l'énergie devra être extrême.

II.7.3. Méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater considère que l'espace est devisé en deux types de régions (Fig. II.10): région de cœur et région interstitielle; La région prés du noyau a un potentiel et une fonction d'onde similaire à ceux d'un atome isolé (alors, le potentiel varie fortement). Cette région est limitée par une sphère atomique (S) de rayon r_0 et le potentiel possède la symétrie sphérique. Dans la région interstitielle les fonctions d'ondes sont planes et le potentiel est constant. Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

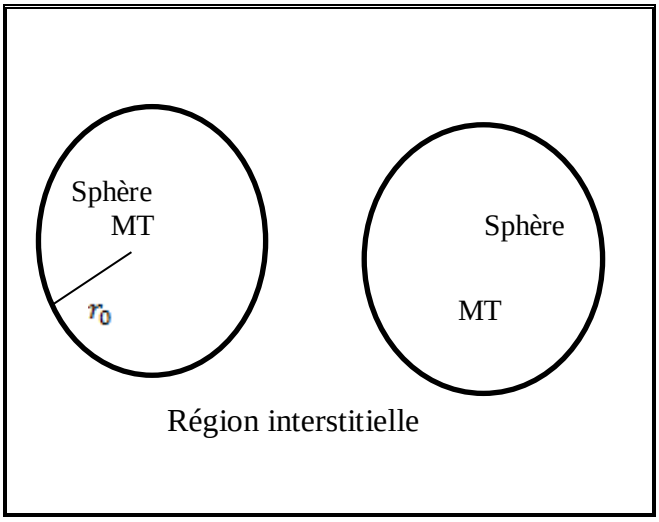


Figure (II.10): Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > r_0 \\ \sum_{lm} A_{lm}\, U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \qquad \text{(II.21)}$$

Ω : Volume de la maille unitaire. C_G : Coefficients de développement.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques

Et $U_l(r)$: la solution régulière de l'équation suivante :

Où E_l : paramètre d'énergie.

$V(r)$: Le composant sphérique du potentiel dans la sphère.

Les fonctions radiales sont définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [31]. Comme le montre l'équation suivante :

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2\frac{d^2U_1}{dr^2} - U_1\frac{d^2rU_2}{dr^2} \qquad \text{(II.22)}$$

$U_1 et\ U_2$: sont sont les solutions radiales pour ces énergies $E_1 et\ E_2$ respectivement.

Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Tandis que, les fonctions radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, il prouve que E_l est égale à la valeur propre E .

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.
Pour assurer la continuité de la fonction $\Phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2}U_l(r_l)}\sum_G C_G J_l(|K+G|r_0)Y_{lm}^*(K+G) \qquad \text{(II.23)}$$

J_l : la fonction de Bessel.

Où l'origine est prise au centre de la sphère et r est son rayon, Ainsi les A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et le paramètre d'énergie E_l sont des coefficients vibrationnelles dans la méthode (APW).

Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de cœur et se comportent comme des fonctions radiales.

Pour l'énergie E_l. Les fonctions $\mathbf{APW_s}$ sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec E_l est égale à la bande d'énergie indicée par G. ceci signifiait que les bandes d'énergie ne peuvent pas obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La fonction $U_l(r)$qui apparaît dans l'équation (II.26) est dépendante deE_l , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont étés apportés sur la méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [34], ainsi que celui de Koelling et Abrman. La modification consiste à représenter la fonction d'onde ϕ_r à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie.

II.7.4 Les bases de (FP-LAPW)

Pour un cristal, l'espace est divisé en deux régions : la première région est la sphère de Muffin-tin, et la deuxième, c'est l'espace restant qui représente la région interstitielle. La fonction de base de la méthode (FP-LAPW) possède des ondes planes dans la région interstitielle et harmoniques sphériques dans les sphères.

Les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et leurs dérivés $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie.

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

$$\left(\frac{d^2}{dr^2}+\frac{l(l+1)}{r^2}+V(r)-E_l\right)r\dot{U}_l(r)=rU_l(r) \qquad \text{(II.24)}$$

La fonction d'onde s'écrit comme suite :

$$\phi(\vec{r})=\begin{cases}\dfrac{1}{\Omega^{1/2}}\sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r>r_0\\ \sum_{lm}[A_{lm}\,U_l(r)+B_{lm}\dot{U}_{lm}(r)]Y_{lm}(r) & r<r_0\end{cases} \qquad \text{(II.25)}$$

Où :

A_{lm}: sont des coefficients correspondant à la fonction U_l.

B_{lm}: sont des coefficients correspondant à la fonction $\dot{U}_l$

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage

de E_l comme suit :

$$U_l(E,r) = U_l(E,r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E,r) + O[(E - E_l)^2] \qquad \text{(II.26)}$$

Avec $O[(E - E_l)^2]$ dénote l'erreur quadratique commise.

La méthode (FP-LAPW) entraîne une erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre $O(E - E_l)^2$ de et une autre sur l'énergie de bande de l'ordre $O(E - E_l)^4$. Nous pouvons obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie par un seul E_l. Dans le cas le l'impossibilité, on divise la fenêtre énergétique au deux parties.*

II.7.5 Les rôles des énergies de linéarisation E_l

Nous avons cité déjà au-dessus que les erreurs commises dans la fonction d'onde (la densité de charge) sont l'ordre de $O(E - E_l)^2$ et dans les bandes d'énergie de l'ordre de $O(E - E_l)^4$, ce qui indique qu'il faut choisir un paramètre E_l près du central de la bande où on veut obtenir un bon résultat, et on peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus inférieure. Malheureusement, quand ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles échouent misérablement dans plusieurs d'autres.

La raison de cet échec est décrite dans la présence de haute couche et l'étendue de l'état du cœur (seulement connu comme état de semi-cœur) dans plusieurs éléments en particulier : métal alcalin, les terre rares, récemment les métaux de transitions et les actinides.

Comme mentionné, les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales à chaque état du cœur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où les états du cœur ne posséderaient pas le même$l$.

Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur dans la méthode (FP-LAPW) sont sensibles aux choix de E_l . Le cas le plus critique, là où il y a un chevauchement entre les bases (FP-LAPW) et les états du cœur, ce qui introduit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie, ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes.

Ces derniers sont facilement identifiés, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans la sphère, et ont un caractère de l'état de cœur. Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie E_l égale à l'énergie de l'état du cœur.

II.7.6 Les fonctions radiales non relativistes

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales $U_l$sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et une énergie fixe E_l et la dérivée par rapport à l'énergie $\dot{U}_l$.

L'orthogonalité de $U_l(r)$ et $\dot{U}_l$ est donné :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r)dr = 1 \qquad \text{(II.27)}$$

Avec le choix de la norme $\|\dot{U}_l\|$ permet l'indication de rang pour le quel la linéarisation de l'énergie sera une bonne approximation. En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Anderson.

$$\|\dot{U}_l\|.|E_l - E| \leq 1 \qquad \text{(II.28)}$$

Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

1. On divise les rangs d'énergie dans les fenêtres, et chacune de ces fenêtres est traitée séparément.
2. On utilise un développement sous la forme d'orbitales locales (ceci est effectivement la méthode quadratique).$
3. On réduit la taille de la sphère. Donc, on réduit la norme de la dérivée.

II.8. Amélioration de la méthode (FP-LAPW)

L'énergie de linéarisation U_l est d'une grande importante dans la méthode (FPLAPW). Puisque, au voisinage de U_l, on peut calculer l'énergie de bande à une précision très acceptable. Cependant, dans les états semi-cœur, il est utile d'utiliser l'une des deux moyens : l'usage de fenêtres d'énergie multiples, ou le développement en orbitales locales.

II.8.1 Les fenêtres d'énergies multiples

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-coeur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l. Cette procédure de traitement est illustrée dans la figure II.11.

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode FP-LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

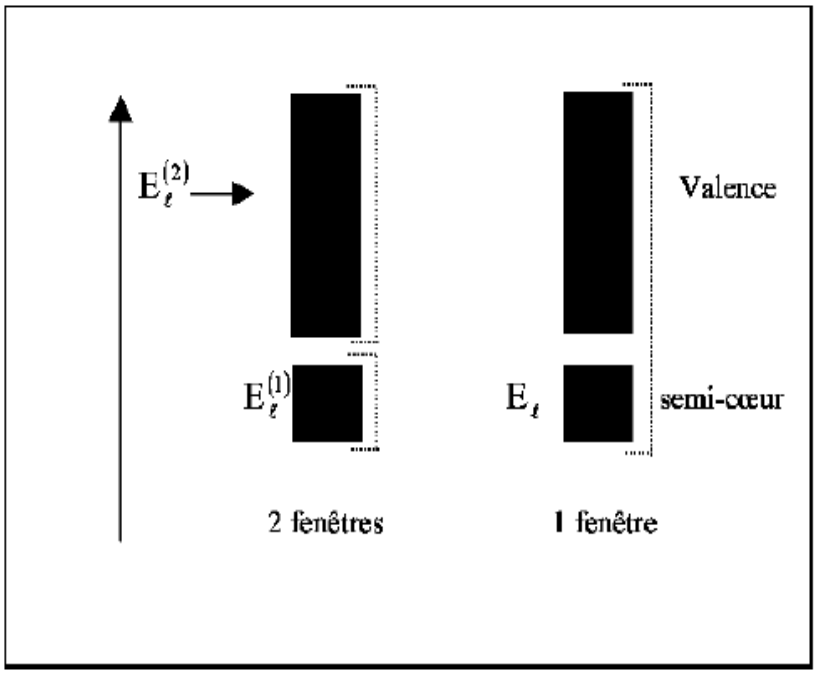


Figure (II.11): Les fenêtres d'énergie multiple

II.8.2 Développement en orbital local

Dans cette technique, on traite tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d'énergie. Tekeda[35], Perta[36], smrka [37], Shaughnessy [38] et Singh [39] proposent une combinaison linéaire de deux fonctions radiales. Les dérivés de ces fonctions par rapport à l'énergie sont égaux, mais les énergies de linéarisation correspondantes sont différentes. La fonction propre a la forme suivante :

(II.29)

$$\Phi_{lm} = \left[A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})\right]Y_{lm}(r) \qquad (1.27)$$

Où C_{lm} : sont ses coefficients possédant la même nature de coefficients A_{lm} et B_{lm}

II.9 Code Wien2*k*

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, Cette méthode est implémentée dans le code Wien2k [40]. Un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [41]. Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le Wien2*k* [42], est une version améliorée du Wien97 [43], Ce code est constitué de plusieurs "petits" programmes indépendants reliés par des 'C-SHELL SCRIPTS' qu'on décrit ci-dessous:

II.9.1 L'initialisation

NN : liste les distances entre proches voisins jusqu'à un certain ordre spécifié à partir du rayon de coupure Rmt qu'on propose (Rmt = 2 u.a). Cette procédure aide à la détermination du rayon des sphères atomiques qui ne doivent pas être jointives (le non chevauchement des sphères).

LSTART : permet de générer les densités atomiques, et de déterminer la façon ce dont les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau contrôlé par le rayon de coupure R_{mt}. K_{max} (en général 6 et 9) et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : génère le nombre de points K dans la zone de Brillouin.

DSTART : génère une densité initiale à partir de toutes les densités atomiques déjà générées par LSTART.

II.9.2 Le calcul auto-cohérent (ou self-consistant)

Ce calcul est initié et se répète jusqu'à la convergence (densité quasiment constante d'une itération à l'autre). Ce cycle est constitué des différentes étapes suivantes.

LAPW0 : génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : calcule la bande de valence (valeurs propres et vecteurs propres).

LAPW2 : compte les densités de valence à partir valeurs propres.

LCORE : compte les états de cœur et les densités.

MIXER : mixe toutes les densités.

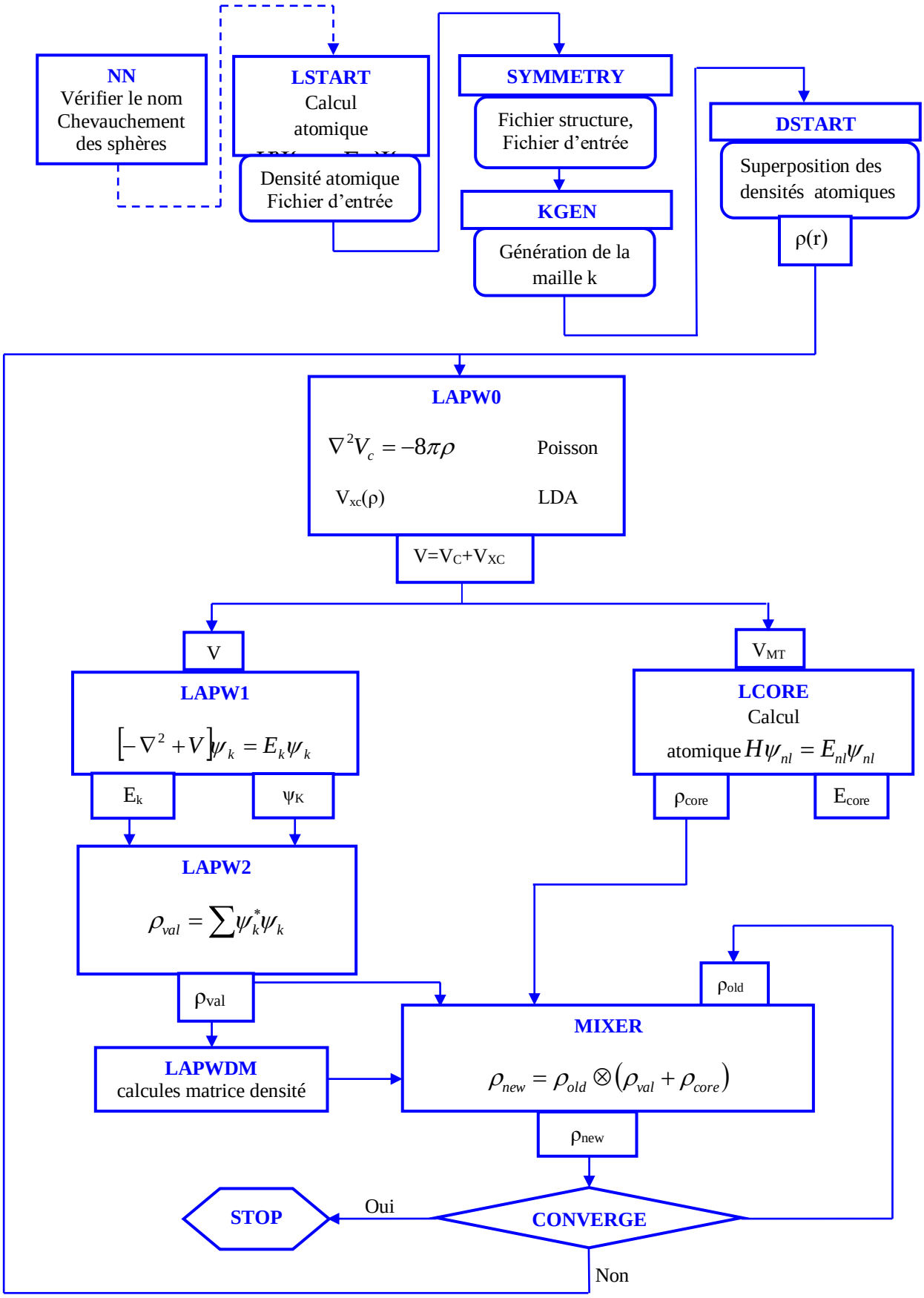


Figure (II.12): L'organigramme du code WIEN

Bibliographies

[1] H. Razafinjanahary, "Etude théorique de propriétés électroniques de molécules inorganiques", Thèse, Lyon (1995).

[2] W. Koch and M. C. Holthausen, "A Chemist's Guide to Density Functional Theory", Wiley-VCH, Weinheim, ISBN 3-527-29918-1 (2000).

[3] X. Blase, DFT – Les fondements, Ecole SEMAT (2000).

[4] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, 3 (1964).

[5] F. Bohr, Calcul théorique de spectres d'Absorption *X* avec l'approche de la fonctionnelle de la densité (DFT), Thèse, Nancy (1993).

[6] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, 4 (1965).

[7] D. J. Singh, Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW method, Kluwer Academic Publishers, Boston, ISBN 0-7923-9421-7 (1994).

[8] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T.A. Arias and J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. **64**, 4 (1992).

[9] R. O. Jones and O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. **61**, 3 (1989).

[10] M-L. Doublet, Les méthodes corrélées de la chimie quantique Hartree-Fock et DFT, Galerne (1999).

[11] D. M. Ceperley and B. J. Adler, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).

[12] R. O. Jones and O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys., **61**, 689 (1989).

[13] J. Kübler and V. Eyert, Electronic structure calculations, in: Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics, edited by K. H. J. Buschow (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1992), pp. 1-145; Volume 3A of Materials Science and Technology - A Comprehensive Treatment, edited by R. W. Cahn, P. Haasen, and E. J. Kramer (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1991-1996).

[14] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. **77**, 3865 (1996).

[15] G. Garcia, C. Elsässer, S. Louie, and M. Cohen, Phys. Rev. B **46**, 9829 (1992).

[16] A. Zupan, P. Blaha, K. Schwartz, and J. P. Perdew, Phys. Rev. B **58**, 11266 (1998).

[17] K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams, and J. Kubler, Phys. Rev. B **30**, 4734 (1984).

[18] N. J. Mosey and E. A. Carter, Phys. Rev. B **76**, 155123 (2007).

[19] S. Massidda, A. Continenza, M. Posternak, and A. Baldereschi, Phys. Rev. B **55**, 13502 (1997).

[20] F. Aryasetiawan and O. Gunnarsson, Phys. Rev. Lett. **74**, 3224 (1995).

[21] A. Svane and O. Gunnarsson, Phys. Rev. Lett. **65**, 1151 (1990).

[22] C. Calandra and F. Manghi, Phys. Rev. B **50**, 2074(1994).

[23] T. Bredow and A. R. Gerson, Phys. Rev. B **61**, 5194 (2000).

[24] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Liechtenstein, J. Phys. Cond. Matt. **9**, 767 (1997).

[25] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton, Phys. Rev. B **57**, 1505 (1998).

[26] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen, Phys. Rev. B **52**, 5467 (1995).

[27] S. L. Dudarev, A. I. Liechtenstein, M. R. Castell, G. A. D. Briggs, and A. P. Sutton, Phys. Rev. B **56**, 4900 (1997).

[28] N. J. Mosey, P. Liao, and E. A. Carter, J. Chem. Phys. **129**, 014103 (2008).

[29] G. Rollmann, A. Rohrbach, P. Entel, and J. Hafner, Phys. Rev. B **69**, 165107 (2004).

[30] A. Rohrbach, J. Hafner, and G. Kresse, Phys. Rev. B **70**, 125426 (2004).

[31] J. C. Slater, Phys. Rev. **51**, (1937).

[32] O. K. Andersen, Phys. Rev. **12**, 8 (1975).

[33] X. Rocquefelte, Simulation de seuils d'absorption *X* et calcul de la structure électronique de fluorures de cuivre et de nickel par la méthode FLAPW, DEA (1998).

[34] T. Takeda, J. Phys. F **9**, 815 (1979).

[35] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F **5**, 661 (1979).

[36] J. Petru and L. Smrcka, Czech. J. Phys. B **35**, 62 (1985).

[37] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B **34**, 694 (1984).

[38] G. R. Evans , M.I. Drby, J. Phys. F **14**, 1671(1987).

[39] D. J. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388 (1991).

[40] O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss, Landolt-Börstein (Eds.), Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, **17**, Springer, Berlin(1982).

[41] P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, Computer Code WIEN 93, Technical University.

[42] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2*k*, An Augme,ted Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlhein Schwarz, Techn. University at Wienn Austria, ISBN **3**-9501031-1-2 (2001).

[43] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, WIEN **97**, Technical University, Vienna (1997).

Chapitre III

Etude de premier principes de la polarisation spontanée dans les oxynitrures de pérovskites $A^{3+}B^{4+}(O_2N)^{7-}$ et $A^{2+}B^{5+}(O_2N)^{7-}$

III.1. Introduction

Au cours des dernières décennies, les oxydes de pérovskites ABO_3 ont beaucoup attiré l'attention de la communauté scientifique en raison à leurs propriétés intéressantes d'une part, et à leur grand potentiel d'applications en tant que matériaux multifonctionnels d'autre part. Ils ont présenté, en effet des propriétés physico-chimiques variées et remarquables : optique [1], électronique [2], photo catalytique [3] ou chimique [4], permettant leur intégration dans de nombreux appareils. Cette structure cristalline flexible nous a donné la possibilité d'agir sur certaines de ses propriétés telles que la nature, la charge, la multiplicité et la combinaison de ces éléments constitutifs A et B; la présence de lacunes au sein du sous-réseau cationique; l'électronégativité des cations A et B; les tailles des cations A et B; la symétrie cristalline (distorsion) et le dopage, tous ces paramètres permettent à significativement moduler les propriétés des oxydes de pérovskites [5–8]. Cependant, la structure cubique de base de la pérovskite ABO_3 nécessite une très haute température pour sa synthèse, et la plupart des pérovskites aux propriétés actuellement exploitées utilisent des cations nocifs pour la santé et l'environnement, tel que le plomb [9, 10]. De plus, la plupart des travaux réalisés se sont concentrés seulement sur la variation des cations, tandis que l'anion peut également être varié.

La recherche d'autres classes de matériaux ferroélectriques inoffensifs, candidats au remplacement des oxydes contenant du plomb, est possible. La substitution partielle du site d'oxygène par l'azote dans l'oxyde de pérovskite ABO_3 [5, 11–14], conduit à des oxynitrures de pérovskites variantes de formule générale $ABO_{2-x}N_{1+x}$ à structure pérovskite où généralement la les sites A sont occupés par des métaux alcalins ou des éléments terres rares et les sites B par les métaux de transition (V, W, Ta, Nb, Zr, Mo et Ti) [5, 7, 15–22]. La chimie des composés oxynitrures est trop riche, car l'azote peut être combiné avec la plupart des éléments pour donner des composés stables à température ambiante.

La substitution anionique de l'oxygène par l'azote est possible car l'oxygène et l'azote ont des propriétés structurelles, chimiques, et caractéristiques physiques similaires. En effet, la substitution partielle de l'oxygène par l'élément azote qui est moins électronégatif et plus polarisable conduit au renforcement de la covalence métal-anion, et la réduction du gap optique [5, 11–14] par rapport aux oxydes de pérovskites. De plus, la polarisabilité plus élevée d'azote

augmente l'expansion du nuage d'électrons et diminue la répulsion inter-électronique et l'énergie des orbitales *d*.

De plus, les oxynitrures des pérovskites n'étaient pas largement étudiés jusqu'à présent, car la stabilité élevée de la liaison métal-anion a attiré la plupart des chercheurs vers les substitutions cationiques. Marchand et al. Sont le premier groupe qui a lancé l'étude des oxynitrures de pérovskites [15, 16, 23–30] déclenchant ainsi plusieurs investigations approfondies ultérieures par d'autres groupes de chercheurs [17–24, 31–36]. Mais ce n'est que récemment que les oxynitrures de pérovskites ont montré une très large gamme de propriétés intéressantes et importantes telles que la ferroélectricité, la piézoélectricité, la thermoélectricité, l'optique non linéaire, les actionneurs, les matériaux photo catalyseurs [37, 38], les diélectriques [20, 24], les magnétorésistances colossales [17, 39], les pigments non toxiques [40] …etc. De nombreuses études théoriques [41–46] ont déjà été initiées et qui ont réussi à découvrir de nouvelles propriétés dans cette classe d'oxynitrures apparentés à la pérovskite.

Les satisfaisants résultats de ces études ont incité les expérimentateurs à redoubler d'efforts pour synthétiser ces matériaux afin de confirmer leurs résultats théoriques. Caracas et al. [42] ont étudié un certain nombre d'oxynitrures de pérovskites dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et ils ont prédit que les matériaux ordonnés $YSiO_2N$ et $YGeO_2N$ sont caractérisés par de grandes réponses optiques non linéaires et par la polarisation la plus élevée. Une décennie plus tard, en 2017, Vadapoo et al. [47] ont réussi à synthétiser $YSiO_2N$ et $YGeO_2N$ et ont également confirmé leur nature polaire, donnant naissance à de nouvelles oxynitrures de pérovskites polaires. Parmi les principales oxynitrures de pérovskites synthétisées, $ATaO_2N$ et $LaTaO_2N$ ont été démontrés comme pigments non toxiques [40], $LaTiO_2N$ et $ATaO_2N$ (A = Ca, Sr, Ba) sont considérées comme matériaux photo-catalyseurs [38, 48], $BaTaO_2N$ et $SrTaO_2N$ présentent les constantes diélectriques les plus élevées [20, 24], $EuNbO_2N$ et $EuWO_2N$ montrent une magnétorésistance colossale intrinsèque et des propriétés ferromagnétiques [17, 39, 49]. $SrMoO_2N$ en tant que semi-conducteur de type p a montré une valeur Seebeck élevée et des propriétés de transport électronique [50, 51]. $SrWO_2N$ présente une propriété magnétique [49]. Les couches minces épitaxiales $SrTaO_2N$ sont candidats d'être de possibilité ferroélectrique [52, 53], cependant, s'il est intrinsèque n'est pas encore clair [53]. Il a été rapporté que $MnTaO_2N$ avait une structure polaire avec un ordre de spin hélicoïdal sans ordre anionique [54]. $YSiO_2N$ et $YGeO_2N$

sont des oxynitrures pérovskites d'ordre polaire [47]. Récemment, des films d'étain $LaTiO_2N$ ont montré un ordre anionique et une polarisation spontanée [55], ainsi que la formation d'une structure polaire à l'échelle nanométrique [56]. Les matériaux photoferroïques qui combinent ferroélectrique et les propriétés de collecte de lumière dans un dispositif photovoltaïque invitent fortement l'attention scientifique à la recherche de nouveaux matériaux avec de telles propriétés pour améliorer considérablement l'efficacité des cellules solaires [57, 58]. Les semi-conducteurs ferroélectriques à base d'oxynitrure d'étain pour les applications de conversion d'énergie solaire de stoïchiométrie $A^{3+}SnO_2N$ (A = Y, Eu, La, In et Sc) dans la structure de type LuMnO3 ont été étudiés par S. Hartman et al. [59]. Leurs résultats ont prédit une bande de gap direct allant de 1,6 à 3,3 eV et une polarisation électrique de valeur atteignant 17 $\mu C/cm^2$. Certaines oxynitrures de pérovskites telles que InSnO2N [58, 59] se sont retrouvés à être considérés comme des matériaux photoferroïque prometteurs. Récemment, une étude expérimentale a prouvé que les effets structuraux des couches d'oxynitrures de pérovskites ont suscité une attention croissante en raison de leurs performances photocatalytiques améliorées sous la lumière visible [60].

Très motivé par les applications très utiles des pérovskites polaires, nous essayons dans ce travail de thèse de réaliser une étude de premier principe de la polarisation spontanée dans deux séries de matériaux d'oxynitrure de pérovskites pour rechercher de nouveaux oxynitrures de pérovskites ferroélectriques avec des valeurs de polarisation élevées, qui peuvent motiver des études expérimentales ultérieures. Pour tester les effets de différentes combinaisons des cations A et B, nous avons étudié deux types de valence de A et B dans deux groupes différents d'une structure oxynitrure de pérovskite tétragonale $A^{3+}B^{4+}(O_2N)^{7-}$ (avec le cation A^{3+} choisi parmi le groupe comprenant La, Lu, Sc, Y et le cation B^{4+} choisi du groupe comprenant Si, Ge, Sn) et $A^{2+}B^{5+}(O_2N)^{7-}$ (avec A^{2+}=Ba, Ca, Mg, Sr et B^{5+}=V, Nb, Ta). Par conséquent, les paramètres structuraux, l'énergie de formation, la polarisation spontanée et la structure de bande de 24 oxynitrures de pérovskites ont été calculés. Nous croyons fortement que ce type d'investigations théoriques pourrait apporter une contribution positive à la compréhension de l'avancement théorique des matériaux oxynitrures de pérovskites d'une part et à diriger les expérimentateurs dans la synthèse de ces matériaux et leur utilisation dans des applications pratiques d'autre part.

III.2. Outils de calcul

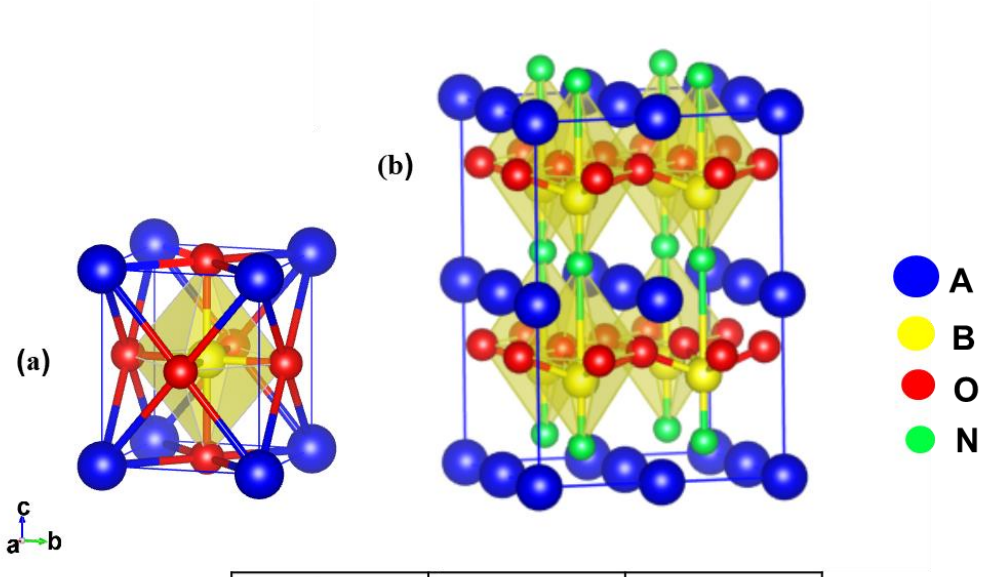
Tous les calculs ont été effectués en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total FP-LAPW [64] dite « tous électron » et à « potentiel complet » et qui est implémentée dans le code WIEN2K [63] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [61,62]. Dans cette méthode, l'espace est divisé en sphères Muffin-tin (MT) centrées sur les sites atomiques et qui ne se chevauchent pas et en région interstitielle située entre les sphères. Dans les sphères muffin-tin la fonction d'onde est remplacée par une fonction atomique, alors que dans les interstices, elle est décrite par des ondes planes. La méthode est amorcée par la donnée d'un cristal périodique de maille élémentaire issue bien sur d'un réseau de Bravais. Le potentiel d'échange et de corrélation était traité par l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof GGA-PBE [65], cependant pour les propriétés électroniques, en plus de l'approximation citée, celle de mBJ-GGA-PBE [66, 67] est utilisée pour une meilleure évaluation des valeurs des bandes interdites de ces oxynitrures de pérovskites.

Toutes les pérovskites étudiées sont utilisées dans leur symétrie tétragonale standard ABO_2N avec le groupe d'espace P4mm, où A et B sont les cations métalliques formant les pérovskites, et O et N se réfèrent respectivement aux anions oxygène et azote, comme le montre la figure (III. 1)**.**

Avant tout calcul, une relaxation complète est effectuée pour les positions atomiques et une optimisation des paramètres de réseau pour toutes les pérovskites en utilisant l'approximation du gradient généralisé. L'approximation mBJ a été utilisée pour de meilleures prédictions de la bande interdite et pour examiner le caractère isolant/métallique en calculant la structure de la bande électronique et la densité d'états correspondante. Une analyse très minutieuse est faite pour assurer la convergence de l'énergie totale en termes du paramètre variationnel de l'énergie de coupure. Ainsi, nous avons utilisé un ensemble approprié de points k pour calculer l'énergie totale et une valeur de 7 pour l'énergie de coupure (RMT·KMAX). Le module de compressibilité et les paramètres de réseau ont été évalués à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [68] pour ajuster les courbes de volumes en fonction de l'énergie.

Le calcul de la polarisation électrique spontanée est basé sur l'utilisation de la méthode théorique développée en 1993 par King-Smith et Venderbilt[69], cette méthode est implémentée dans le code BerryPI[70].

Les calculs auto-cohérents sont considérés convergeant uniquement lorsque l'énergie totale calculée de chaque structure cristalline est à moins de 1 mRy.



(c)

atom	Wyckoff site	Positions
A	1a	(0, 0, 0)
B	1b	(1/2, 1/2, z)
N	1b	(1/2, 1/2, z)
O	2c	(1/2, 0, z)

Figure (III. 1): Structure d'une pérovskite tétragonale P4mm représentée par (a) un oxyde de pérovskite élémentaire typique ABO_3, (b) 8 cellules unitaires d'une structure d'oxynitrure de pérovskite ABO_2N, (c) les positions atomiques Wyckoff (les rayons ioniques ne sont pas à l'échelle pour la lisibilité).

III.3. Etude structurale

Nous nous intéressons à décrire l'état fondamental des oxynitrures $A^{+3}B^{+4}(O_2N)^{-7}$ et $A^{+2}B^{+5}(O_2N)^{-7}$ dans la structure P4mm. 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 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_{tot} pour plusieurs paramètres de maille au voisinage du paramètre de maille expérimental ou théorique, et cela en utilisant l'approximation PBEsol.

Les états d'énergie fondamentale calculée sont tracés en fonction des volumes pour chaque structure d'oxynitrures pérovskite. 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 [68]. Nos résultats sont comparés aux résultats théoriques et expérimentaux sont données aux tableaux III.1 et III.2.

$$V = V_0\left(1 + \frac{B'P}{B}\right)^{1/B'} \quad (1) \qquad \text{(III. 1)}$$

$$B = V\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \qquad \text{(III. 2)}$$

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)}\left[V\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'} - V_0\right] + \frac{B}{B'}(V - V_0) \qquad \text{(III. 3)}$$

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 (III.1) selon l'équation (III. 2).

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

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

L'étude structurale est la première étape importante dans un calcul de premier principe. Par conséquent, la connaissance des paramètres de mailles et les positions atomiques, nous ont permis ainsi d'accéder aux autres propriétés ferroélectriques.

Pour prédire la stabilité structurale des matériaux pérovskites étudiés, quatre symétries structurales des distributions anioniques de quelques oxynitrures synthétisés $YSiO_2N$ et $YGeO_2N$ ont été exploré dans deux ordres octaédriques locaux différents: trans-MO_4N_2 et cis-MO_4N_2 (Fig.

III. 2a). A partir de la structure P4mm (N° 99) non centro-symétrique], trois oxynitrures de pérovskites des ont été générés en construisant des super-cellules 2×2×2 avec différentes possibilités d'ordre des anions O et N. Parmi les structures générées, deux structures présentent des octaèdres trans-MO_4N_2 (symétries P4mm et Pmm2) et les deux autres présentent des octaèdres cis-MO_4N_2 (P4mm et symétries Pmm2) (Fig. III. 2b).

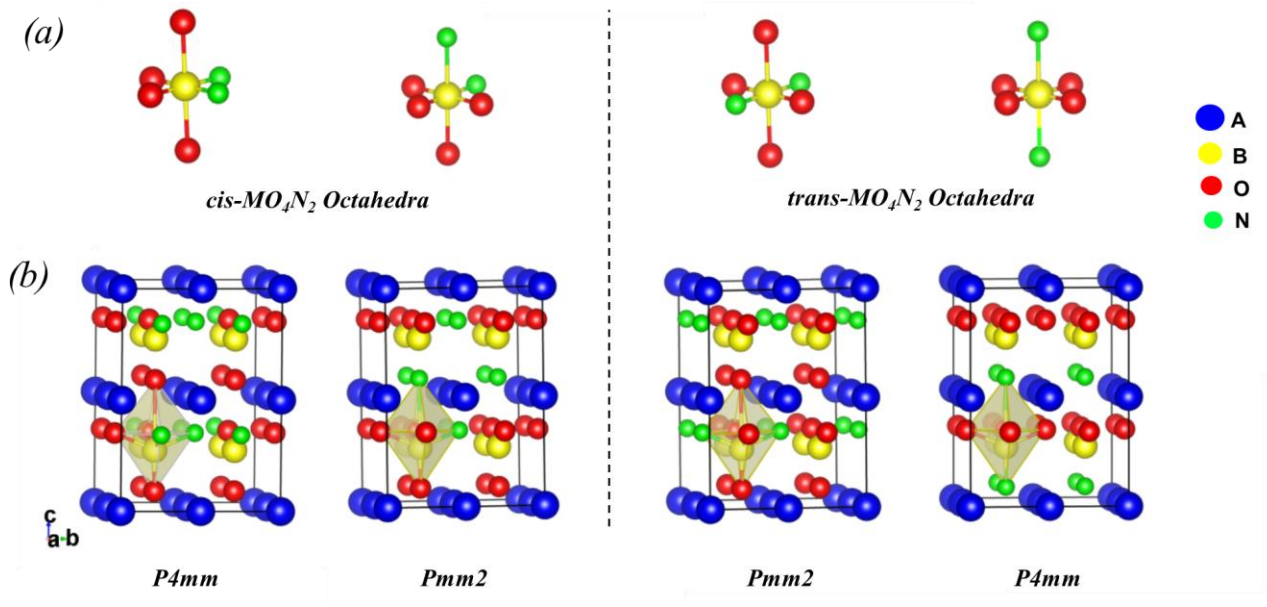


Figure (III. 2): Différentes structures de l'oxynitrure de pérovskite générées à partir de la structure non centrosymétrique P4mm: (a) différentes distributions d'anions dans deux ordres octaédriques locaux trans-MO_4N_2 et cis-MO_4N_2, (b) les super-cellules générées pour chaque possibilité d'ordre O et N donnant les symétries P4mm et Pmm2 des ordres trans-MO_4N_2 et cis-MO_4N_2 successivement.

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. le rapport (c/a) est initialement fixé à la valeur idéale alors que l'énergie totale est calculée pour les différents volumes. Ensuite, le volume V_0 est fixé et l'énergie totale est calculée pour différents rapports (c/a) pour déterminer l'énergie minimale. Cette procédure est répétée jusqu'à ce que le changement de rapport (c/a) soit réduit à moins de 1%.

Nos calculs prédisent que la structure P4mm d'ordre trans-MO_4N_2 le long de l'axe Z est la structure la plus stable parmi les autres ordres concurrents trans-MO_4N_2 et cis-MO_4N_2. Nous devons souligner que Porter et al. [71], pour valider les phases d'ordre cis-MO_4N_2 et trans-MO_4N_2 trouvées par l'étude théorique des oxynitrures de pérovskites $LaTaN_2O$, $CeTaN_2O$ et $PrTaN_2O$, ils ont synthétisé expérimentalement ces composés mais aucune preuve d'ordre anionique à longue distance n'a été trouvée. De plus, Harada et al. [72] ont étudié expérimentalement $SrTaO_2N$ et ont suggéré que les deux des ordres anioniques locaux (cis-TaO_4N_2 et trans-TaO_4N_2) existent avec variations dans l'assemblage des unités sur une grande longueur échelle (ou phase mixte) qui ne donne qu'un ordre à courte portée dans le matériel.

L'énergie totale en fonction du volume des quatre phases, deux ordres trans-MO_4N_2 (symétries P4mm et Pmm2) et deux ordres cis-MO_4N_2 (P4mm et symétries Pmm2), est calculée et représentée sur la figure (III. 3).

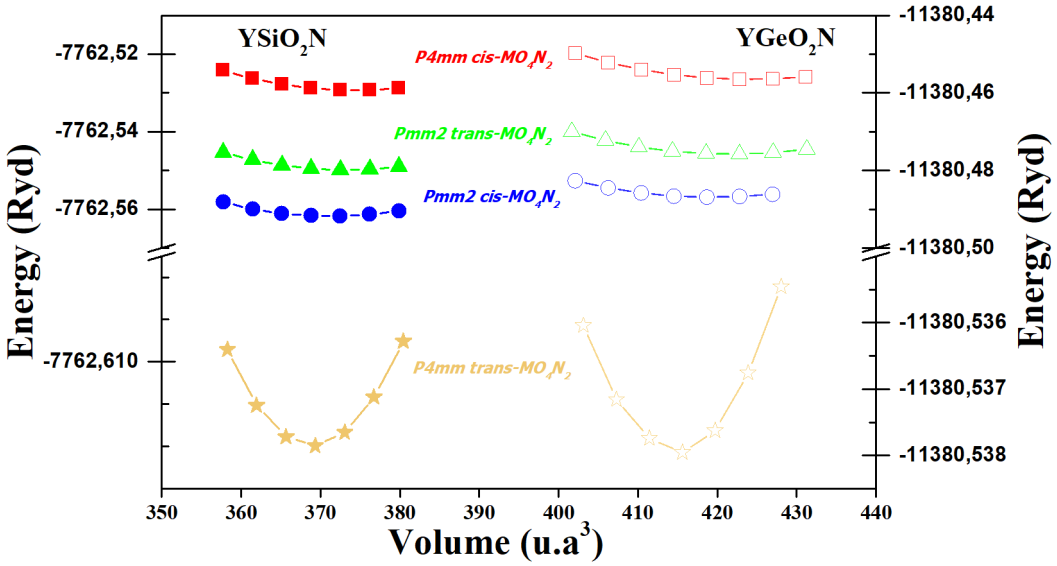


Figure (III.3) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des pérovskites $YSiO_2N$ et $YGeO_2N$ pour les ordres anioniques trans-MO_4N_2 (symétries P4mm et Pmm2) et cis-MO_4N_2 (P4mm et symétries Pmm2).

III.4 Substitution et structure de l'oxynitrure de pérovskite

Les composés oxynitrures de pérovskites présentent des propriétés originales par rapport à leurs parents oxydes. En effet, en raison de la différence de charge, de rayon ionique et de d'électronégativité entre les ions oxygène O^{2-} et ions nitrure N^{3-}, la substitution anionique s'accompagne d'une modification des liaisons métal-anion [41], influant, parfois fortement, sur les propriétés du matériau.

Afin prédire des oxynitrures de pérovskites utiles avec des propriétés ferroélectriques intéressantes, nous avons étudié de nouvelles prédites oxynitrures de pérovskites $A'B'O_2N$ en utilisant des calculs ab initio basés sur le formalisme de la fonctionnels de la densité. [73–77]. Cette nouvelle classe de matériaux est obtenue en remplaçant un atome d'oxygène O^{2-} par un atome d'azote N^{3-} dans le sous-réseau anionique d'une pérovskite oxyde ABO_3 (Figure. 1a, b). Ainsi, pour compenser l'augmentation conséquente des charges sur le sous-réseau anionique (N^{3-} remplace O^{2-}), il faut effectuer une substitution sur le sous-réseau cationique: l'oxyde $KNbO_3$ conduit, par exemple, à l'oxynitrure $BaNbO_2N$ en remplaçant le potassium K (+ I) par le baryum Ba (+II). Dans un autre cas, l'oxyde $SrTiO_3$ génère $SrTaO_2N$ oxynitrure, remplaçant le titane Ti (+ IV) par le tantale Ta (+V). Une substitution partielle de l'oxygène par l'azote est réalisable en raison de leurs rayons ioniques proches (r_N = 1,46 Å, r_O = 1,40 Å); ils ont néanmoins une petite différence d'électronégativités (χ_N = 3,04, χ_O = 3,44) ce qui conduit à liaison B–N avec un caractère covalent plus important que dans le cas de la liaison B–O. Par conséquent, la différence de covalence peut induire à des déformations structurales importantes, générant de nouvelles propriétés. De plus, comme l'azote est moins électronégatif que l'oxygène, on s'attend à ce que la différence d'électronégativité peut conduire à une forte distorsion polaire de l'octaèdre $B(O,N)_6$ résultant de la forte liaison covalente entre le cation B et l'anion N.

Dans cette étude, motivée par les travaux antérieurs de Caracas et Cohen qui ont étudié théoriquement et expérimentalement certaines oxynitrures de pérovskites et ont constaté que l'ordre trans-MO_4N_2 de la structure tétragonale P4mm est le plus stable [42, 78], nous avons effectué une étude théorique des oxynitrures de pérovskites de structure tétragonale du groupe d'espace P4mm (Fig. III.1c) basée sur le formalisme théorique de la DFT pour donner un aperçu de la polarisation spontanée de différents isolants et semi-conducteurs du type oxynitrures de pérovskites ABO_2N.

Pour équilibrer la valence − 7 de $(O_2N)^{7-}$, la valence des cations A + B doit être égale à + 7, cela nous a donné la possibilité de tester deux types de valence des cations A et B dans deux groupes d'oxynitrures pérovskites. Le premier groupe est une combinaison de plusieurs cations trivalents (A^{3+}) et tétravalents (B^{4+}) des sites A et B successivement, tandis que le deuxième groupe est formé par des cations divalents (A^{2+}) et pentavalents (B^{5+}) des sites A et B. Les paramètres structuraux calculés pour les deux groupes sont répertoriés dans les tableaux III.1 et III.2, respectivement. Tous les atomes sont déplacés par rapport à leurs positions dans les structures centrosymétriques et les déplacements leurs correspondants sont donnés dans les mêmes tableaux III.1 et III.2.

$A^{+3}B^{+4}(O_2N)^{-7}$ Compounds	*a* (Å)	*c/a*	z_B	z_O	z_N	d_{B-A} (Å)	d_{B-O} (Å)	d_{B-N} (Å)	d_{N-A} (Å)	d_{N-O} (Å)	d_{O-A} (Å)
$LaSiO_2N$	3.589	1.322	0.530	0.655	0.174	3.3714	1.8879	1.6889	2.6715	2.8962	2.4279
$LaGeO_2N$	3.684	1.341	0.515	0.646	0.152	3.5228	1.9859	1.7632	2.7466	3.0979	2.4706
$LaSnO_2N$	3.817	1.397	0.530	0.693	0.152	3.6837	2.0987	2.0127	2.8205	3.4586	2.5135
$LuSiO_2N$	3.392	1.383	0.530	0.662	0.171	3.2611	1.7969	1.6994	2.5110	2.8586	2.3362
$LuGeO_2N$	3.504	1.396	0.530	0.689	0.162	3.3823	1.9188	1.8021	2.6051	3.1193	2.3223
$LuSnO_2N$	3.681	1.425	0.552	0.738	0.171	3.5079	2.0848	1.9994	2.7585	3.4974	2.3012
$ScSiO_2N$	3.313	1.387	0.541	0.678	0.171	3.1731	1.7657	1.7149	2.4618	2.8812	2.2303
$ScGeO_2N$	3.440	1.401	0.548	0.719	0.176	3.2697	1.9068	1.7953	2.5805	3.1296	2.1969
$ScSnO_2N$	3.627	1.429	0.569	0.766	0.187	3.4031	2.0812	1.9834	2.7455	3.5073	2.1852
$YSiO_2N$	3.417	1.368	0.523	0.649	0.160	3.2909	1.8074	1.6981	2.5297	2.8532	2.3735
	3.228[a]	1.37[a]									
	3.234[b]	1,342[b]									
$YGeO_2N$	3.543	1.383	0.530	0.685	0.162	3.4023	1.9263	1.7999	2.6272	3.1112	2.3499
	3.307[a]	1.41[a]									
$YSnO_2N$	3.709	1.418	0.549	0.730	0.169	3.5374	2.0855	2.0011	2.7721	3.4856	2.3385

[a][42], [b][47]

Tableau (III.1) : Paramètres structuraux calculés (constante de réseau *a* (en Å) et *c/a*), distance interatomique *d* (en Å) et déplacement atomique *z* par rapport à la position dans la structure centrosymétrique des composés tétragonales $A^{+3}B^{+4}(O_2N)^{-7}$ du le groupe d'espace P4mm

$A^{+2}B^{+5}(O_2N)^{-7}$ Compounds	*a* (Å)	*c/a*	z_B	z_O	z_N	d_{B-A} (Å)	d_{B-O} (Å)	d_{B-N} (Å)	d_{N-A} (Å)	d_{N-O} (Å)	d_{O-A} (Å)
$BaVO_2N$	3.895	1.143	0.486	0. 568	0.120	3.5792	1.9814	1.6323	2.8058	2.7887	2.7363
$BaNbO_2N$	4.014	1.204	0.5093	0.5998	0.1371	3.7044	2.0528	1.7972	2.9094	2.9985	2.7983
	4.128[a]										
	4.1284[b]										
	4.113[b]										
$BaTaO_2N$	3.979	1.236	0.4975	0.5858	0.1254	3.7266	2.0376	1.8261	2.8871	3.0079	2.8313
	4.113[a]						2.13[d]	2.01[d]			
	4,1125[b]										
	4.104[c]	1.006[c]	0.4877[c]	0.498[c]	0.002[c]		2.0525[c]	2.005[c]			
$CaVO_2N$	3.708	1.194	0.5442	0.6561	0.1731	3.3085	1.9189	1.6434	2.7316	2.8303	2.3991
$CaNbO_2N$	3.816	1.263	0.5487	0.6768	0.1713	3.4644	2.0042	1.8180	2.8231	3.0904	2.4644
	5.6405[b]										
$CaTaO_2N$	3.793	1.290	O.5468	0.6732	0.1696	3.4579	1.9954	1.8405	2.8159	3.0877	2.4741
	5.6189[b]						2.09[d]	1.98[d]			
$MgVO_2N$	3.821	1.211	0.6254	0.7854	0.2754	3.2099	1.9207	1.6195	2.9874	3.0360	2.1532
$MgNbO_2N$	3.728	1.299	0.6066	0.7614	0.2344	3.1508	2.0198	1.7236	2.9330	3.0917	2.1119
$MgTaO_2N$	3.701	1.319	0.5918	08.740	0.2157	3.2816	1.9877	1.8341	2.8252	3.1565	2.2373
$SrVO_2N$	3.764	1.179	0.5450	0.6584	0.1707	3.4699	1.9321	1.6650	2.7189	2.8191	2.5991
$SrNbO_2N$	3.907	1.244	0.5446	0.6599	0.1724	3.5795	2.0220	1.8132	2.8563	3.0500	2.6203
	5.7106[b]										
	5.7056[e]	1,42[e]									
$SrTaO_2N$	3.870	1.270	0.5216	0.6311	0.1465	3.5997	2.0089	1.8423	2.8347	3.0625	2.6481
	4.033[a]						2.037[c]	2.652[c]			
	4.005[f]	1. 074[f]					2.09[d]	1.99[d]			
	5.7025[b]										

[a][26], [b][20], [c][79], [d][43]. [e][5], [f][52]

Tableau (III.2): Paramètres structuraux calculés (constante de réseau *a* (en Å) et *c/a*), distance atomique *d* (en Å) et déplacement atomique *z* par rapport à la position dans la structure centrosymétrique des composés tétragonales $A^{+2}B^{+5}(O_2N)^{-7}$ du le groupe d'espace P4mm

Pour étudier la stabilité thermodynamique, l'énergie de formation E_F de chaque composé a été évaluée à l'aide de l'équation suivante :

$$E_F(ABO_2N) = \frac{E(ABO_2N) - mE^A - nE^B - 2kE^O - lE^N}{m+n+2k+l} \qquad \text{(III. 4)}$$

où $E(ABO_2N)$ est l'énergie totale (par maille élémentaire) du composé ABO_2N contenant m atomes des cations A, n atomes des cations B, k atomes d'anions d'oxygène O et *l* atomes d'anions d'azote. E^A, E^B, E^O et E^N sont les énergies totales par atome des éléments A, B, O et N successivement dans leur phases d'états d'équilibre. Les valeurs des énergies de formations calculées de toutes les oxynitrures de pérovskites étudiés sont de signes négatifs indiquant que ces composés peuvent être formés et par conséquent être candidats à la synthèse.

En plus, pour renforcer encore la possibilité de formation de ces pérovskites oxynitrures, les énergies des états d'équilibre des composés issus des réactions de décomposition ont été également calculées. Les réactions de décompositions possibles sont les suivantes :

$$ABO_2N \leftrightarrow ½\ A_2O_3 + BN + ¼\ O_2 \qquad \text{(III. 5)}$$

$$ABO_2N \leftrightarrow AN + BO_2 \qquad \text{(III. 6)}$$

La réaction de décomposition (5) ne peut pas se produire car les composés BN sont thermodynamiquement instables, mais la réaction de décomposition (6) donne lieu à des composés synthétiquement existants tels que SiO_2, GeO_2, SnO_2, LaN, LuN, ScN et YN. L'énergie de la réaction de décomposition Ed qui exprime la différence entre l'énergie d'équilibre de l'état fondamentale de l'oxynitrure de pérovskite $E(ABO_2N)$ et les énergies des états fondamentaux de ses composés compétitifs (AN et BO_2) c.à.d. $E(AN) + E(BO_2)$ ont été calculés selon l'expression suivante (7) :

$$Ed = E(ABO_2N) - E(AN) - E(BO_2) \qquad \text{(III.7)}$$

Les valeurs calculées de Ed (tableaux III.4 et III.5) montrent que la plupart de nos composés pérovskites sont plus stables que leurs composés compétitifs, ce qui signifie que la possibilité de formation des oxynitrure de pérovskites à partir des éléments A, B, 0 et N est plus favorisée que la formation de leur composés compétitifs AN et BO_2. L'énergie d'équilibre de chaque oxynitrure de pérovskite, les énergies de ses éléments compétitifs AN et BO_2 ainsi que l'énergie Ed de la réaction de décomposition sont représentés sur le tableau III.3 pour les deux groupes $A^{3+}B^{+4}O_2N$ et $A^{2+}B^{+5}O_2N$ ci-dessous :

Tableau III. 3 : Calculs des énergies des réactions de décomposition Ed à partir de l'énergie d'équilibre de l'état fondamentale de l'oxynitrure de pérovskite $E(ABO_2N)$ et les énergies des états fondamentaux des composés compétitifs AN et BO_2 de toutes les structures cristallines possibles.

Composés oxynitrures $A^{+3}B^{+4}O_2N$

A	B	AN compound	BO_2 Compound	ABO_2N Compound	E(AN) +E(BO_2N) Ryd	E(ABO_2N) Ryd	Ed=E(ABO_2N) -E(AN)-E(BO_2) Ryd
La	Si	LaN Rocksalt	SiO_2 Quartz	$LaSiO_2N$ Perovskite	−6566,256383841	-21604,36762	−15038,111235729
La	Si		SiO_2 Rutile	$LaSiO_2N$ Perovskite	−6039,01554497	-21604,36762	−15565,3520746
La	Ge		GeO_2 Quartz	$LaGeO_2N$ Perovskite	−15965,672638885	-17986,45336	−2020,780721055
La	Ge		GeO_2 Rutile	$LaGeO_2N$ Perovskite	−13274,78596247	-17986,45336	−4711,66739747
La	Sn		SnO_2 Rutile	$LaSnO_2N$ Perovskite	−29594,77830588	-29764,37615	−169,59784573
Lu	Si	LuN Rocksalt	SiO_2 Quartz	$LuSiO_2N$ Perovskite	−9608,017796341	-30153,46582	−20545,448021959
Lu	Si		SiO_2 Rutile	$LuSiO_2N$ Perovskite	−9080,77695747	-30153,46582	−21072,68886083
Lu	Ge		GeO_2 Quartz	$LuGeO_2N$ Perovskite	−19007,434051385	-33771,35871	−14763,924660845
Lu	Ge		GeO_2 Rutile	$LuGeO_2N$ Perovskite	−16316,54737497	-33771,35871	−17454,81133726
Lu	Sn		SnO_2 Rutile	$LuSnO_2N$ Perovskite	−32636,53971838	-41931,31387	−9294,77415653
Sc	Si	ScN Rocksalt	SiO_2 Quartz	$ScSiO_2N$ Perovskite	−2699,562599841	-2519,59690103	**179,9656988**
Sc	Si		SiO_2 Rutile	$ScSiO_2N$ Perovskite	−2172,32176097	-2519,59690103	−347,27514006
Sc	Ge		GeO_2 Quartz	$ScGeO_2N$ Perovskite	−12098,978854885	-6137.48319316	**5961,495662**
Sc	Ge		GeO_2 Rutile	$ScGeO_2N$ Perovskite	−9408,09217847	-6137.48319316	**3270,608985**
Sc	Sn		SnO_2 Rutile	$ScSnO_2N$ P4mm	−25728,08452188	-14297,42501	**11430,65951**
Y	Si	YN Rocksalt	SiO_2 Quartz	$YSiO_2N$ Perovskite	−4010,298372841	-7762.61241076	−3752,314037919
Y	Si		SiO_2	$YSiO_2N$	−3483,05753397	-7762.61241076	−4279,55487679

			Rutile	Perovskite			
Y	Ge		GeO_2 Quartz	$YGeO_2N$ Perovskite	−13409,714627885	-11380.51120089	**2029,203427**
Y	Ge		GeO_2 Rutile	$YGeO_2N$ Perovskite	−10718,82795147	-11380.51120089	−661,68324942
Y	Sn		SnO_2 Rutile	$YSnO_2N$ Perovskite	−27038,82029488	-19540,47484	**7498,34545**

Composés oxynitrures $A^{+2}B^{+5}O_2N$

A	B	AN compound	BO_2 compound	ABO_2N compound	E (AN)+ E(BO_2) Ryd	E(ABO_2N) Ryd	Ed=E(ABO_2N) -E(AN)-E(BO_2) Ryd
Mg	V	MgN Rocksalt	VO_2 Monoclinic	$MgVO_2N$ Perovskite	−10670,002959033	-2710,185465	**7959,817494**
Mg	V	MgN Rocksalt	VO_2 Rutile	$MgVO_2N$ Perovskite	−7109,95464419	-2710,185465	**4399,769179**
Mg	Nb	MgN Rocksalt	NbO_2 BCT	$MgNbO_2N$ Perovskite	−66248,09464584	-8452,537985	**57795,55666**
Mg	Nb	MgN Rocksalt	NbO_2 Rutile	$MgNbO_2N$ Perovskite	−18594,65181113	-8452,537985	**10142,11383**
Mg	Ta	MgN Rocksalt	TaO_2 No exp.	$MgTaO_2N$ Perovskite	NR	-32063,84432	NR
Ca	V	CaN Rocksalt	VO_2 Monoclinic	$CaVO_2N$ Perovskite	−10144,534627671	-3670,489705	**6474,044923**
Ca	V	CaN Rocksalt	VO_2 Rutile	$CaVO_2N$ Perovskite	−4767,35934435	-3670,489705	**1096,869639**
Ca	Nb	CaN Rocksalt	NbO_2 BCT	$CaNbO_2N$ Perovskite	−63905,499346	-9412,831198	**54492,66815**
Ca	Nb	CaN Rocksalt	NbO_2 Rutile	$CaNbO_2N$ Perovskite	−16252,05651129	-9412,831198	**6839,225313**
Ca	Ta	CaN Rocksalt	TaO_2 No exp.	$CaTaO_2N$ Perovskite	NR	-33024,1461	NR
Ba	V	BaN Rocksalt	VO_2 Monoclinic	$BaVO_2N$ Perovskite	−13874,013361421	-18588,4274	−4714,414040449
Ba	V	BaN Rocksalt	VO_2 Rutile	$BaVO_2N$ Perovskite	−8496,8380781	-18588,4274	−10091,58932377
Ba	Nb	BaN Rocksalt	NbO_2 BCT	$BaNbO_2N$ Perovskite	−67634,97807975	-24330,79907	**43304,17901**
Ba	Nb	BaN Rocksalt	NbO_2 Rutile	$BaNbO_2N$ Perovskite	−19981,53524504	-24330,79907	−4349,26382674
Ba	Ta	BaN Rocksalt	TaO_2 No exp.	$BaTaO_2N$ Perovskite	NR	-47942,11261	NR
Sr	V	SrN Rocksalt	VO_2 Monoclinic	$SrVO_2N$ Perovskite	−3234,6188705	-8669,394146	−5434,77527513
Sr	V	SrN Rocksalt	VO_2 Rutile		−6017,0786141	-8669,394146	−2652,31553153

Sr	Nb	SrN Rocksalt	NbO_2 BCT	$SrNbO_2N$ Perovskite	−65155,21861575	-14411,75184	**50743,46678**
Sr	Nb	SrN Rocksalt	NbO_2 Rutile		−17501,77578104	-14411,75184	**3090,023944**
	Ta	SrN Rocksalt	TaO_2 No exp.	$SrTaO_2N$ Perovskite	NR	-38023,06568	NR

Rocksalt=***Fm-3m***, Rutile=***P42/mnm***, Quartz=***P3₁21***, Body-Centered tetragonal (BCT)=***I41/a***, monoclinic=***P21/c***, Perovskite=***P4mm,*** NR=pas de résultat (No Resultat).

III.5 Etude de la polarisation spontanée

La forte liaison covalente, entre les cations tétravalents et les atomes d'azote et entre les cations trivalents et les atomes d'oxygène dans le groupe $A^{3+}B^{4+}(O_2N)^{7-}$ et entre les cations pentavalents et les atomes d'azote et entre les cations divalents et les atomes d'oxygène dans le groupe $A^{2+}B^{5+}(O_2N)^{7-}$, induisent de grands déplacements du cation loin du centre de masse de la coordination polyédrique. Les déplacements des cations A et B brisent la symétrie, supprimant ainsi le centre de symétrie et générant une grande polarisation spontanée conduisant à un piézoélectrique intéressant et des propriétés optiques. La plupart des déplacements des cations et des anions sont significatifs (tableau III.1) et peuvent contribuer à l'induction de la polarisation spontanée. Toutes les polarisations calculées sont résumées dans le tableau (III.4) pour les composés $A^{3+}B^{4+}(O_2N)^{7-}$ (A = Y, Sc, La, Lu et B = Si, Ge, Sn) et dans le tableau. (III.5) pour les composés $A^{2+}B^{5+}(O_2N)^{7-}$ (A = Mg, Ca, Sr, Ba et B = V, Nb, Ta).

$A^{+3}B^{+4}(O_2N)^{-7}$ Compounds	**V ($Å^3$)**	**t_{IR}**	**($r_B/r_{O/N}$) IR**	**$\bar{\chi}$**	**α_1 (deg)**	**α_2 (deg)**	**$\Delta\alpha=\alpha_1-\alpha_2$ (deg)**	**Pz ($\mu C/cm^2$)**	**BG (eV)**	**BG dir.**	**E_F (eV/atm)**	**Ed (eV)**	**E_{SB} (eV)**
$LaSiO_2N$	61.09	1.00	0.28	-1.74	108.31	71.68	36,63	-22.86	2.47	Γ-M	-2.73	-0.10	1.14
$LaGeO_2N$	67.87	0.93	0.37	-1.68	110.70	69.29	41,41	-3.23	1.55	Γ	-2.14	-1.07	1.66
$LaSnO_2N$	77.77	0.86	0.47	-1.71	114.56	65.44	49,12	-32.00	2.12	Γ	-2.39	-1.24	2.53
$LuSiO_2N$	53.55	0.93	0.28	-1.65	110.09	69.91	40,18	-20.81	4.96	Γ	-2.91	-0.17	1.89
$LuGeO_2N$	60.16	0.87	0.37	-1.6	113.91	66.09	47,82	-35.18	3.01	Γ	-2.27	-1.27	2.78
$LuSnO_2N$	71.37	0.80	0.49	-1.62	117.85	62.15	55,69	-50.45	2.21	Γ	-2.38	-0.28	3.92
$ScSiO_2N$	50.63	0.89	0.28	-1.61	110.71	69.29	41,41	122.89	3.75	R-Γ	-2.88	1.04	2.16
$ScGeO_2N$	57.30	O.83	0.37	-1.55	115.42	64.58	50,83	87.47	3.02	Γ	-2.21	-0.45	3.15
$ScSnO_2N$	68.42	0.77	0.47	-1.58	119.32	60.68	58,63	-63.56	2.13	Γ	-2.2885	1 .194	4.57
$YSiO_2N$	54.65	0.94	0.28	-1.68	109.01	70.99	38,02	-102.24 130[a,b]	4.37	Γ	-2.8803	-0.50	1.73

$YGeO_2N$	61.42	0.88	0.37	-1.62	113.20	66.80	46,39	95.78 103[a,b]	1.05	Γ	-2.2408	-0.68	2.52
$YSnO_2N$	72.53	0.82	0.47	-1.65	117.12	62.87	54,25	-46.03	2.31	Γ	-2.3765	-0.24	3.58

[a][42], [b][74].

Tableau (III.4): Paramètres calculés: Volume de la cellule unitaire V (en $Å^3$), facteur de tolérance t_{IR}, facteur octaédrique $(r_B/r_{O/N})_{IR}$, ionicité des liaisons $\bar{\chi}$, déformation octaédrique $\Delta\alpha$ ($\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_2$ avec $\alpha_1 = \widehat{NBO}$ et $\alpha_2 = \widehat{OBN}$ en degrés), polarisation spontanée *Pz* (in $\mu C/cm^2$), énergie du gap *BG* (in eV) et sa direction dans la zone de Brillouin *BG* dir, énergie de formation E_F (in eV/atm), l'énergie de réaction de décomposition *Ed(eV)*, et la barrière d'énergie de commutation ferroélectrique E_{SB} (eV) des composés tétragonale $A^{+3}B^{+4}(O_2N)^{-7}$ dans le groupe d'espace P4mm.

$A^{+2}B^{+5}(O_2N)^{-7}$ Compounds	**V ($Å^3$)**	**t_{IR}**	**$(r_B/r_{O/N})_{IR}$**	**$\bar{\chi}$**	**α1 (deg)**	**α2 (deg)**	**Δα= α1-α2 (deg)**	**Pz ($\mu C/cm^2$)**	**BG (eV)**	**BG dir.**	**E_F (eV/atm)**	**Ed (eV)**	**E_{SB} (eV)**
$BaVO_2N$	68.06	1.00	0.41	-1.98	100.57	79.43	21,14	-90.15	1.57	Γ-A	-2.62	-3.60	1.56
$BaNbO_2N$	77.60	0.95	0.48	-1.99	102.10	77.90	24,20	-11.20	2.65	Γ-M	-2.82	-3.92	1.48
	70.366[a]	1.03[c]							1.8[a,b] 1.7[d] 1.44[e]				
$BaTaO_2N$	77.72 69.553[a]	0.95 1.03[c]	0.48	-2.04	102.12	77.89	24,21	-10.37	3.23 1.8[a,b] 2.17[e]	Γ-M	-2.93	//	1.62
$CaVO_2N$	60.87	0.89	0.41	-1.92	104.92	75.08	29,84	-44. 38	1.92	Γ-M	-2.66	-3.30	1.64
$CaNbO_2N$	70.19	0.85	0.48	-1.94	107.81	72.19	35,61	-31.43	2.73	Γ-Z	-2.78	-3.21	1.85
	247.757[a]	0.94[c]							2.1[a,b]				
$CaTaO_2N$	70.04 246.094[a]	0.85 0.94[c]	0.48	-1.99	107.14	72.86	34,28	-25.57	3.49 2.4[a,b] 2.33[e]	Γ-Z	-2.89	//	1.71
$MgVO_2N$	60.87	0.81	0.41	-1.77	111.17	68.83	42,34	-71.74	2.38	Γ-Z	-2.09	-1.38	2.60
$MgNbO_2N$	67.14	0.78	0.48	-1.78	111.74	68.25	43,49	-58.78	2.35	Γ-R	-2.23	-1.44	2.29
$MgTaO_2N$	66.87	0.78	0.48	-1.83	111.30	68.70	42,59	-45.54	3.08	Γ-R	-2.32	//	2.27
$SrVO_2N$	62.95	0.95	0.41	-1.95	102.95	77.04	25,91	-95.13	1.80	Γ-R	-2.65	-3.67	1.53
$SrNbO_2N$	73.57	0.90	0.48	-1.96	105.23	74.77	30,46	-21.96	2.81	Γ-Z	-2.82	-3.80	1.64
	264.28[a]	0.98[c]							1.9[a,b]				

$SrTaO_2N$	73.61 261.912[a]	0.90 0.98[c]	0.48	-2.O1	105.27	74.732	30,536	-14.34	1.8[d] 1.47[e] 3.61 2.1[a,b]	Γ-Z	-2.92	//	1.72

[a][20], [b,c][43], [d][80], [e][44].

Tableau (III.5): Ensemble des paramètres calculés: Volume de la cellule unitaire V (en $Å^3$), facteur de tolérance t_{IR}, facteur octaédrique $(r_B/r_{O/N})_{IR}$, ionicité des liaisons $\overline{\chi}$, déformation octaédrique $\Delta\alpha$ ($\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_2$ avec $\alpha_1 = \widehat{NBO}$ et $\alpha_2 = \widehat{OBN}$ en degrés), polarisation spontanée *Pz* (in $\mu C/cm^2$), énergie du gap *BG* (in eV) et sa direction dans la zone de Brillouin *BG* dir, énergie de formation E_F (in eV/atm), l'énergie de réaction de décomposition *Ed(eV)*, et la barrière d'énergie de commutation ferroélectrique E_{SB} (eV) des composés tétragonale $A^{+2}B^{+5}(O_2N)^{-7}$ dans le groupe d'espace P4mm.

En plus, nous avons calculé et appliqué le facteur de tolérance t_{IR} et le facteur octaédrique. $(r_B/r_X)_{IR}$, pour toutes les oxynitrures des pérovskites étudiées, définis par les relations suivantes:

$$t_{IR} = \frac{((r_A + r_O)^8 \times (r_A + r_N)^4)^{\frac{1}{12}}}{\sqrt{2}((r_B + r_O)^4 \times (r_B + r_N)^2)^{\frac{1}{6}}} \qquad \text{(III.8)}$$

$$(rB/rX)_{IR} = \frac{r_B}{({r_O}^4 + {r_N}^2)^{\frac{1}{6}}} \qquad \text{(III.9)}$$

Ces deux facteurs sont calculés à partir de l'approximation des rayons ioniques [81] en utilisant des rayons ioniques standards [82]

Dans cette relation, r_A et r_B sont les rayons ioniques des cations A et B pour 12 et 6 coordinations, respectivement, X désigne l'anion, c'est-à-dire l'oxygène de rayon r_O (1,4 Å) ou le nitrogène de rayon r_N (1,46 Å). Les oxydes ferroélectriques à structure pérovskite ont une valeur du facteur de tolérance t_{IR} différente de 1, puisque le système cubique dont le facteur de tolérance vaut 1 n'est pas polaire. La déformation de la structure pérovskite cubique idéal est causée par la distorsion de l'octaèdre BO_4N_2 de la cellule élémentaire en raison des différences des rayons ioniques cationiques et anioniques, ce qui conduit au déplacement des charges positives et

négatives à l'intérieur de la cellule unitaire. Le barycentre de ces charges de signe opposé n'est plus situé au même endroit, et le cristal devient polaire. Les valeurs du facteur de tolérance t_{IR} de tous les matériaux étudiés sont différentes de la valeur unité (t_{IR} = 1) (Tableaux III.4 et III.5), témoignant de la déformation de ces structures pérovskites. Certaines oxynitrures de pérovskites du type $A^{3+}B^{4+}(O_2N)^{7-}$ ont présenté des valeurs très prometteuses de polarisation spontanée telles que $LuSnO_2N$ (50,45 µC/cm^2), $ScSiO_2N$ (122,89 µC/cm^2), $ScGeO_2N$ (87,47 µC/cm2), $ScSnO_2N$ (63,56 µC/cm2), $YSiO_2N$ (102,24 µC/cm2) et $YGeO_2N$ (95,78 µC/cm2). Dans le deuxième groupe $A^{2+}B^{5+}(O_2N)^{7-}$, la majorité des pérovskites étudiées ont également présenté des valeurs de polarisations très intéressantes $BaVO_2N$ (90,15 µC/cm^2), $CaVO_2N$ (44,38 µC/cm^2), $MgVO_2N$ (71,74 µC/cm^2), $MgNbO_2N$ (58,78 µC/cm^2), $MgTaO_2N$ (45,54 µC/cm^2) et $SrVO_2N$ (95,13 µC/cm^2).

Dans la figure III.4, on a représenté la variation du facteur octahèdrique $(r_B/r_X)_{IR}$ en fonction du facteur de tolérance t_{IR} afin de déterminer l'ensemble des oxynitrures de pérovskites appartenant à l'intervalle de stabilité définie par ces deux facteurs. Comme le montre cette figure III.4, toutes les oxynitrures de pérovskites étudiées appartiennent au champ de stabilité de la structure pérovskite définie par un facteur de tolérance $0,75<t_{IR}<1,00$ [83], par contre certaines pérovskites n'appartiennent pas à l'intervalle de stabilité définie par le facteur octaédrique $0,40487<(r_B/r_X)_{IR}<0,54448$ [82] telles que $YSiO_2N$ et $YGeO_2N$ (Fig. III.4) qui sont en revanche expérimentalement stables dans cette structure d'oxynitrure de pérovskite [47]. Il est à noter que le facteur de tolérance et le facteur octaédrique sont des conditions nécessaires mais pas suffisantes pour la formation de la structure pérovskite [84].

L'ionicité de la liaison dans la structure pérovskite est un autre paramètre plus important pour la prédiction de la stabilité thermique des pérovskites; il exprime la différence d'électronégativité entre les ions d'une structure pérovskite ABO_2N [85]. Plus la structure pérovskite est thermiquement stable, plus le caractère ionique des liaisons cation-anion est obligatoire. L'ionicité de la liaison peut être calculée par la formule suivante:

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O} + \chi_{A-N} + \chi_{B-N}}{4} \qquad \text{(III.10)}$$

Où χ_{A-O}, χ_{B-O} , χ_{A-N} et χ_{B-N} sont la différences d'électronégativité entre les cations A et B et les anions d'oxygène et d'azote associés.

L'ionicité de la liaison calculée de la $A^{3+}B^{4+}(O_2N)^{7-}$ varie entre −1.71 et −1.55 tandis que celle du groupe $A^{2+}B^{5+}(O_2N)^{7-}$ est comprise entre −2.01 et −1.77, montrant ainsi la stabilité thermique de toutes les pérovskites étudiées. Cette stabilité est plus prononcée dans le groupe $A^{2+}B^{5+}(O_2N)^{7-}$ que dans le groupe $A^{3+}B^{4+}(O_2N)^{7-}$ (Tableaux III.4 et III.5).

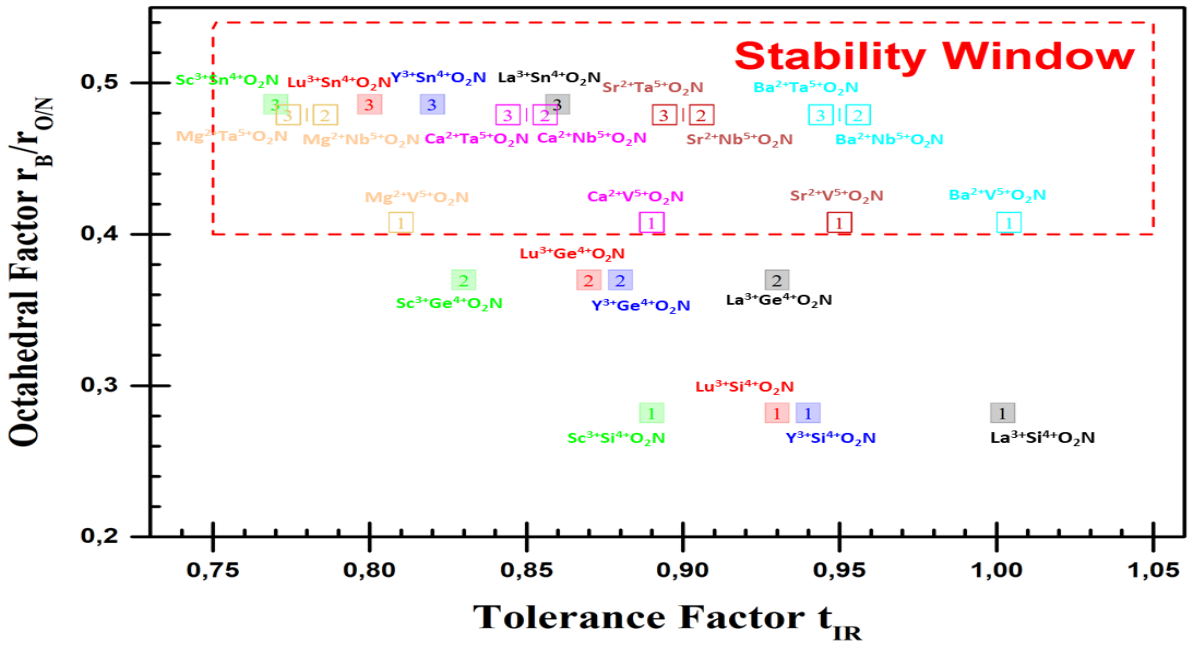


Figure (III. 4) : Variation du facteur octaédrique $r_B/r_{O/N}$ versus le facteur de tolérance t_{IR} pour différents cations A et B du groupe $A^{3+}B^{4+}(O_2N)^{7-}$ (carré plein) et $A^{2+}B^{5+}(O_2N)^{7-}$ (carré vide). Les oxynitrures de pérovskites avec le même cation A sont représentés de la même couleur tandis que la variation du cation B est représentée par les chiffres 1, 2 et 3 selon l'accroissement du numéro atomique Z du cation B.

L'énergie de la barrière de commutation ferroélectrique est l'une des paramètres les plus importants des matériaux ferroélectriques. Elle exprime la différence d'énergie entre la phase

ferroélectrique non centrosymétrique et la phase paraélectrique centrosymétrique [86]. La courbe de la Figure III.5 montre la variation de l'énergie totale par cellule unitaire en fonction de la variation du déplacement z de l'atome B selon la direction de l''axe Z. Ce déplacement est effectué dans les deux directions (positive et négative) du déplacement par rapport à la position paraélectrique centrosymétrique de la cellule unitaire ABO_2N. La plupart des calculs des barrières énergétiques de la commutation ferroélectrique E_{SB} (eV) sont données aux tableaux III.4 et III.5. Ainsi, nous estimons que la plupart des valeurs des barrières d'énergies de commutation sont inférieures aux Limites de claquage de Zener (Zener breakdown limit) puisque les énergies de leurs bandes interdites correspondantes sont suffisamment grandes pour aboutir à un domaine large (L = N.a , L est la largeur du domaine, N est le nombre de cellules unitaires dans la supercellule de *Born-von Karman*, et a le paramètre de réseau) maintenant ainsi les champs de commutation requis et s'étalant sur la limite de claquage de Zener.

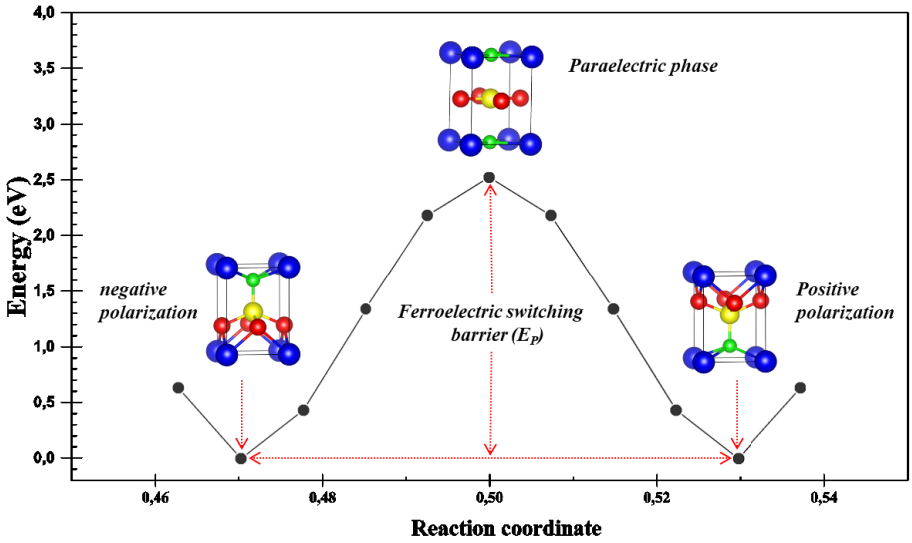


Figure (III. 5) : Profil énergétique total associé à la polarisation inversion pour une seule cellule unitaire de ABO_2N (En cas de $YGeO_2N$).

III.5.1 Effet de la taille de la structure

Évaluer l'effet de la symétrie tétragonale de la cellule unitaire sur la valeur de la polarisation, nous avons présenté dans figure (III.6) la variation de la polarisation spontanée et le rapport *c/a* (où *a* et *c* sont les paramètres de la cellule unitaire tétragonale ABO_2N) en fonction de la variation des cations A et de la variation des cations B séparément du groupe $A^{3+}B^{4+}(O_2N)^{7-}$ (graphes à fond bleu) et du groupe $A^{2+}B^{5+}(O_2N)^{7-}$ (graphes de fond marron) pris dans le sens croissant du numéro atomique Z des cations A et B. On peut déduire que pour un cation A donné, lorsque le cation B varie dans le sens croissant du numéro atomique Z, le rapport *c/a* augmente significativement dans le groupe $A^{3+}B^{4+}(O_2N)^{7-}$ que dans le groupe $A^{2+}B^{5+}(O_2N)^{7-}$.

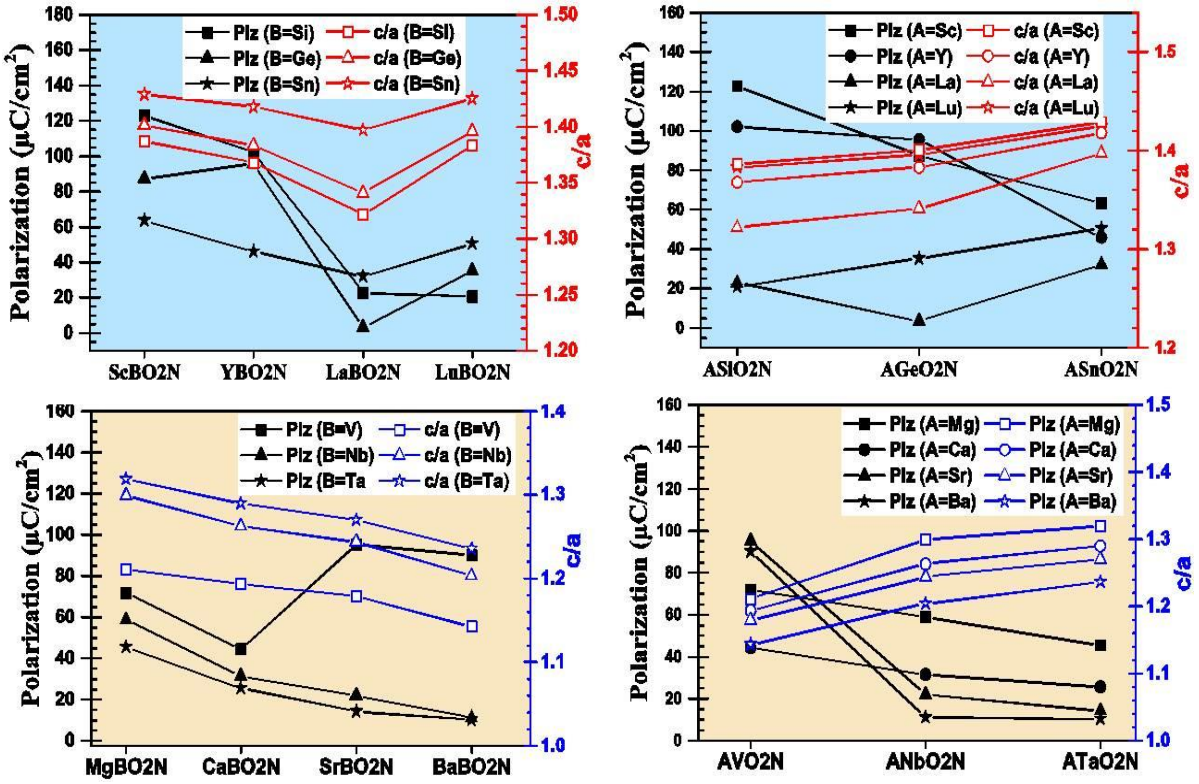


Figure (III. 6) : Variation de Polarisation spontanée et du rapport *c/a* des deux groupes d'oxynitrures de pérovskites $A^{3+}B^{4+}O_2N$ (fond bleu) et $A^{2+}B^{5+}O_2N$ (fond marron) en fonction de l'accroissement du numéro atomique z des cations A et B.

On peut également clairement constater à partir de la figure (III.6) que la polarisation diminue lorsque les numéros atomiques Z_A et Z_B des cations A et B augmentent, ce qui atteste de l'implication de la taille des cations A et B dans l'induction de la polarisation dans les oxynitrures de type pérovskite ABO_2N. On déduit de cette courbe, que les éléments légers sont les candidats les plus prometteurs comme matériaux ferroélectriques. En revanche, on peut noter aussi que la tétragonalité (i.e., le rapport *c/a*) de la structure oxynitrure diminue pour des valeurs Z_A légères à moyennes, et augmente lorsque Z_B augmente. On peut aussi déduire de la même courbe, que la polarisation suit la variation de *c/a* quand Z_A augmente et qu'elle est inversement proportionnelle au rapport *c/a* lorsque Z_B varie dans le sens croissant. Nous pouvons donc retenir, comme premier constat, que la ferroélectricité peut être induite par l'utilisation de cations B légers et des cations A plus ou moins lourds, ce qui se traduit par un rapport *c/a* considérable de la maille élémentaire de la pérovskite.

III.5.2 Effet des distances interatomiques

Les figures (III.7) et (III.8) montrent la relation entre la polarisation spontanée et les distances interatomiques $d_{B–N}$ et $d_{B–O}$ (entre cation B et les anions O/N) d'une part, et entre la polarisation spontanée et distances interatomiques $d_{N–O}$ des anions eux-mêmes d'autre part. On peut remarquer que la distance interatomique $d_{B–N}$ varie légèrement lorsque Z_A augmente, mais elle suit très significativement la variation de Z_B. Les courbes de ces figures révèlent également que la polarisation est inversement proportionnelle à la distance interatomique $d_{B–N}$, c'est-à-dire lorsque la distance interatomique entre le cation B et anion N est plus courte, la polarisation devient plus perceptible. La même observation peut être faite concernant l'effet de la distance interatomique $d_{B–O}$ sur la polarisation lorsque les cations A et B passent des atomes les plus légers aux atomes les plus lourds. Nous rapportons également qu'au sein d'un même matériau ABO_2N, la distance $d_{B–N}$ est toujours inférieure à $d_{B–O}$, ce qui indique que la liaison B–N est plus forte que celle de B–O. De plus, la distance interanionique $d_{N–O}$ est bien supérieure à $d_{B–N}$ et $d_{B–O}$ mais elle suit la même tendance qu'eux quand Z_A et Z_B changent dans une tendance croissante. Ainsi, nous pouvons conclure que : (1) les trois distances interatomiques $d_{B–N} < d_{B–O} < d_{N–O}$ présentent une liaison B–N plus forte que celle de B–O et les deux sont beaucoup plus forte que celle de la liaison interanionique N–O. La forte liaison entre le cation B et l'anion N génère une

déformation structurale importante, entraînant une distorsion polaire significative de l'octaèdre $B(O,N)_6$. (2) Les trois distances interatomiques ne sont que peu affectées par la variation du numéro atomique Z_A du cation A dans le sens croissant; mais elles sont très sensibles la variation croissante du numéro atomique Z_B du cation B. (3) Les valeurs de la polarisation spontanée du groupe $A^{3+}B^{4+}(O_2N)^{7-}$ sont légèrement supérieures par rapport à celle du groupe $A^{2+}B^{5+}(O_2N)^{7-}$.

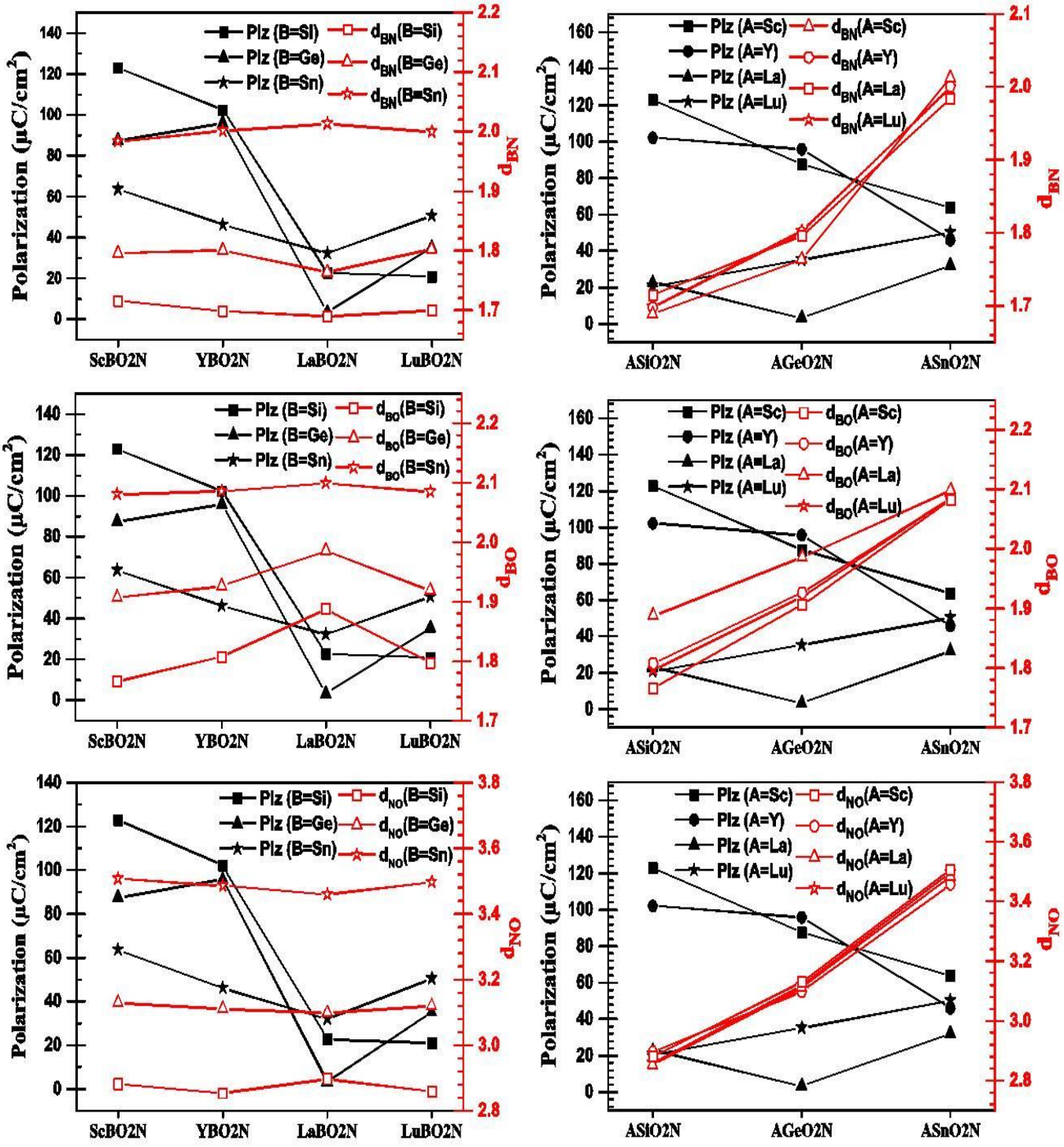


Figure (III. 7) : Variation de la polarisation (courbes noirs) et les liaisons interatomiques d_{BN}, d_{BO} et d_{NO} (courbes rouges) dans les oxynitrures de type pérovskite $A^{3+}B^{4+}O_2N$ en fonction de la variation du cation A^{3+} pour différents cations B^{4+} (courbes à gauche) et en fonction de la variation du cation B^{4+} pour différents cations A^{3+} (courbes à droite).

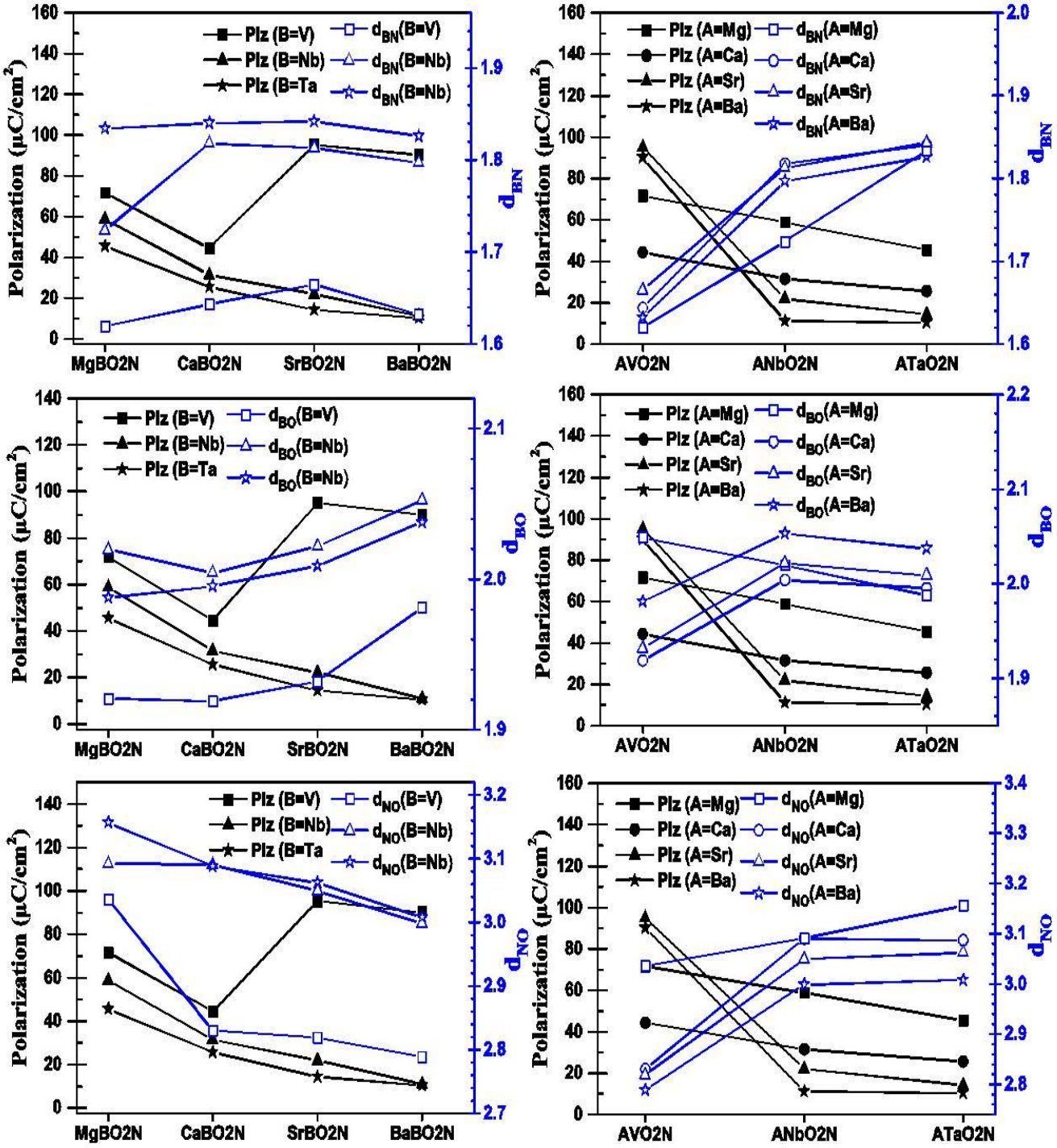


Figure (III. 8) : Variation de la polarisation (courbes noirs) et les liaisons interatomiques d_{BN}, d_{BO} et d_{NO} (courbes rouges) dans les oxynitrures de type pérovskite $A^{2+}B^{5+}O_2N$ en fonction de la variation du cation A^{2+} pour différents cations B^{5+} (courbes à gauche) et en fonction de la variation du cation B^{5+} pour différents cations A^{2+} (courbes à droite).

III.5.3 Effets de l'électronégativité et du rayon ionique

L'électronégativité et le rayon ionique des cations A et B sont des paramètres cruciaux très impliqués dans l'induction de la polarisation spontanée dans deux groupes d'oxynitrures de pérovskites qui sont différents par la valence des cations A et B $A^{3+}B^{4+}(O_2N)^{7-}$ et $A^{2+}B^{5+}(O_2N)^{7-}$. La figure (III.9) montre l'effet de ces deux paramètres dans la genèse de la polarisation dans ce type d'oxynitrures de pérovskites étudiées. Cette figure représente, pour chaque groupe, l'effet de l'électronégativité et du rayon ionique du cation A sur la polarisation lorsque son numéro atomique Z_A varie dans le sens croissant ($ScBO_2N$, YBO_2N, $LaBO_2N$, $LuBO_2N$) pour un cation B donné, ainsi que l'effet de l'électronégativité et du rayon ionique du cation B sur la polarisation lorsque son numéro atomique Z_B varie également dans le sens croissant ($ASiO_2N$, $AGeO_2N$, $ASnO_2N$) pour un donné A-cation. Cette étude similaire est faite pour les deux groupes où presque les mêmes effets de l'électronégativité et du rayon ionique sur la polarisation spontanée ont été déduits (1) quand Z_A augmente, le rayon ionique du cation A est augmenté, mais son électronégativité diminue avec une diminution consécutive de la polarisation, (2) lorsque Z_B varie dans le sens croissant, le rayon ionique du cation B augmente mais son électronégativité varie légèrement en croissance (car les cations B étudiés ont des électronégativités très proches), induisant une diminution parallèle de la polarisation, (3) les oxynitrures de pérovskites appartenant au premier groupe $A^{3+}B^{4+}(O_2N)^{7-}$ ont donné de meilleures polarisations par rapport à ceux du second groupe $A^{2+}B^{5+}(O_2N)^{7-}$; par exemple les matériaux $YSiO_2N$ (102,24 µC/cm^2) et $YGeO_2N$ (95,78 µC/cm^2) du groupe A^{3+} B^{4+} $(O_2N)^{7-}$ ont des polarisations plus élevées que leurs homologues (de presque les mêmes numéros atomiques des cations A et B) $SrVO_2N$ (95,13 µC/cm^2) et $SrNbO_2N$ (21,96 µC/cm^2) appartenant successivement au deuxième groupe $A^{2+}B^{5+}(O_2N)^{7-}$. Par conséquent, il semble que plus est réduite la différence de valence entre les cations A et B (dans le même groupe), plus est meilleure la polarisation. C'est probablement en raison des forces de répulsion égales entre les cations A et B permettant ainsi le déplacement du cation B sous l'effet de la force attractive des anions octaédriques.

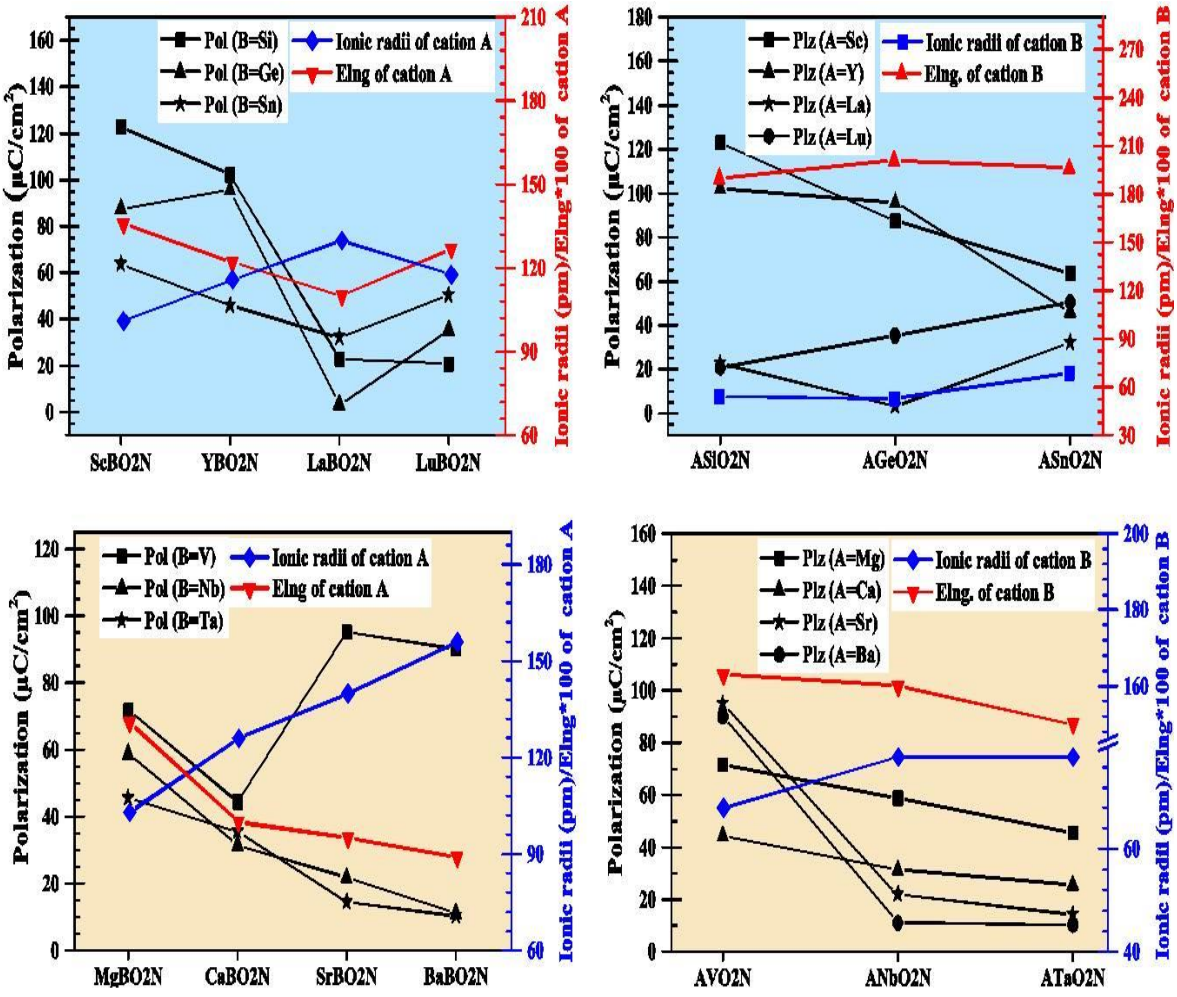


Figure (III. 9) : Variation de la polarisation, rayon ionique et de l'électronégativité dans les groupes $A^{3+}B^{4+}O_2N$ (fond bleu) et $A^{2+}B^{5+}O_2N$ (fond marron) pour différents éléments chimiques A et B (Elng. = Électronégativité).

III.5.4 Effet de la déformation octaédrique sur la polarisation

Dans la structure pérovskite pure ABO_3, le cation B est centrosymétrique conduisant ainsi à un matériau non ferroélectrique. D'autre part, le remplacement partiel de l'oxygène par le l'azote provoque un déplacement du cation B le long la l'axe Z et rompt la symétrie structurale, conduisant à un matériau ferroélectrique. Le déplacement du cation B s'accompagne par une déformation fortement octaédrique où l'octaèdre $B(O,N)_6$ semble être un polyèdre pyramidal à

base carrée BO_4 (Figure III.10). Cette déformation de l'octaèdre $B(O,N)_6$ peut être évaluée en estimant les angles complémentaires α1 = $\widehat{NBO}$ et α2 = $\widehat{OBN}$.

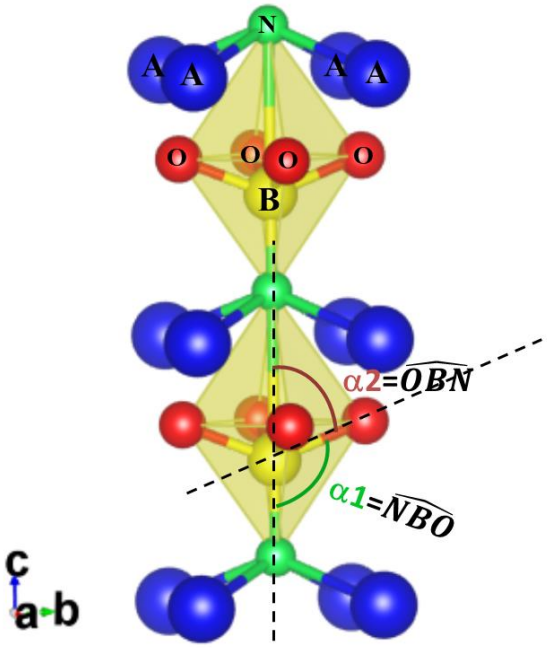


Figure (III. 10) : Effet de la déformation octaédrique sur la polarisation Illustration de la déformation octaédrique dans un type pérovskite structure oxynitrure ABO_2N, α1 est l'angle entre l'azote N, le cation B et l'oxygène O ($\widehat{NBO}$), α2 est l'angle entre l'oxygène O, le cation B et N ($\widehat{OBN}$). Les deux angles sont complémentaires (α1 + α2 = 180°).

Évaluer l'effet de la variation des cations A et B sur le degré de déformation octaédrique et par conséquent sur la variation de la polarisation spontanée, On a présenté sur la figure (III.11) la variation de la différence angulaire $\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_2$ et la polarisation spontanée lorsque numéro atomique des cations A ou B varie dans le sens croissant des deux groupes $A^{3+}B^{4+}(O_2N)^{7-}$ et $A^{2+}B^{5+}(O_2N)^{7-}$. Nous peut déduire de cette figure que globalement, lorsque le numéro atomique Z_A du cation A augmente, l'angle de différence Δα diminue parallèlement à la polarisation, cependant lorsque le numéro atomique Z_B du cation B augmente, la différence angulaire Δα augmente également avec une diminution concomitant de la polarisation. Ces observations sont

similaires pour les deux groupes de matériaux. Il en résulte que la polarisation est favorisée par une faible différence angulaire Δα, c'est-à-dire un faible déplacement d'un cation léger B de sa position centrosymétrique.

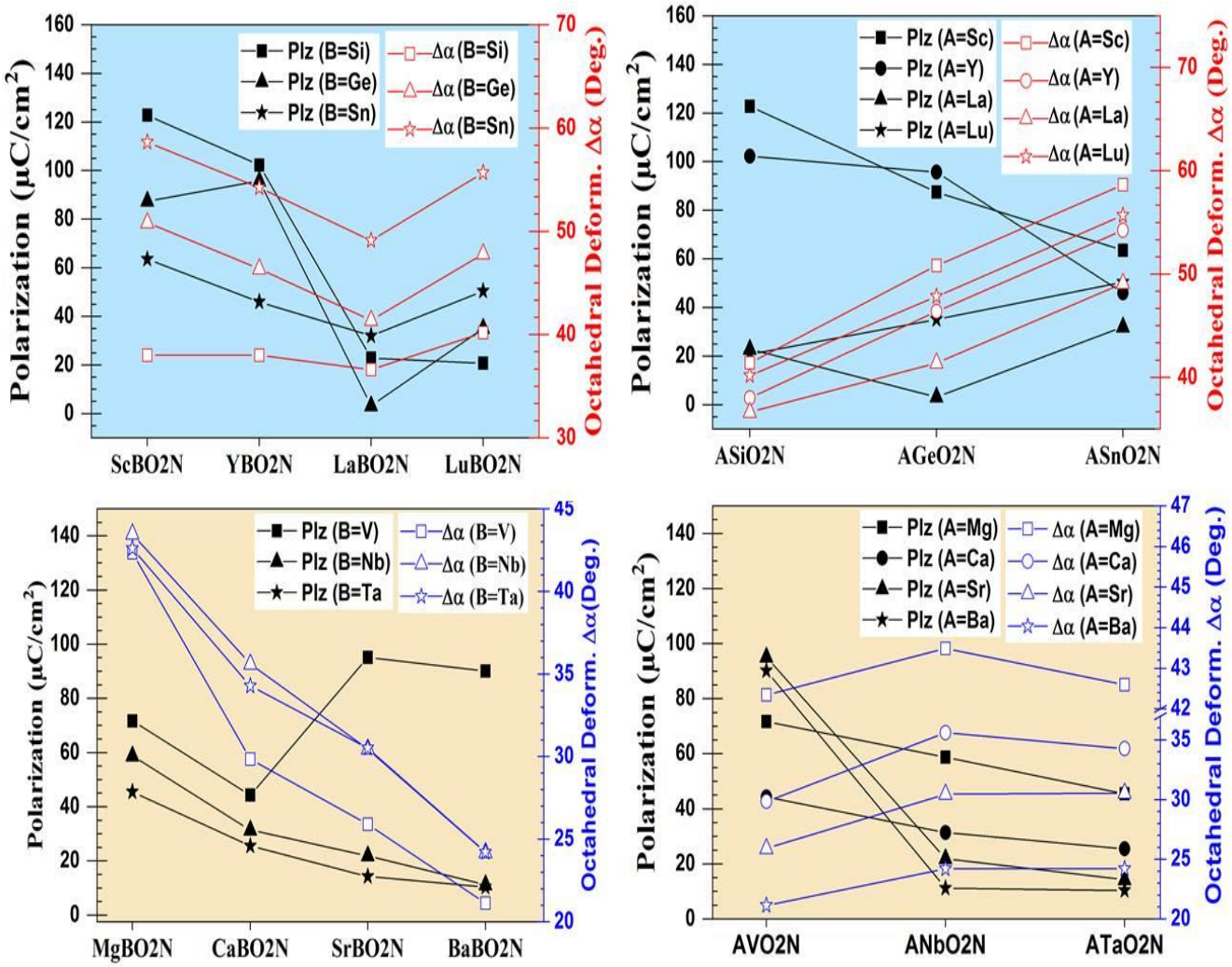


Figure (III. 11) : Variation de la polarisation et de la déformation octaédrique en fonction de l'augmentation des numéros atomiques Z_A et Z_B pour $A^{3+}B^{4+}O_2N$ (fond bleu) et $A^{2+}B^{5+}O_2N$ (fond marron).

III.6 Propriétés optiques des pérovskites oxynitrures

La substitution de l'oxygène par l'azote dans les composés oxynitrures a un impact sur la structure cristallographique mais aussi sur la structure électronique, et par conséquent, sur les propriétés optiques. Les pérovskites d'oxyde et d'oxynitrure peuvent présenter des propriétés de semi-conducteurs. Pour l'oxyde pérovskite $SrTaO_3$, par exemple, la bande de valence se compose principalement d'orbitales d'oxygène O-2*p* et la bande de conduction est constituée d'orbitales de tantale Ta-5*d* [87]. Oxynitrure $SrTaO_2N$ a une bande de valence composée des orbitales d'azote et d'oxygène N-2*p* et O-2*p* successivement, et une bande de conduction composée d'orbitales du tantale Ta-5d [88]. Dans la bande de valence, les orbitales atomiques O-2*p* et N-2*p* se chevauchent (Figure III.12), O-2*p* se positionnant dans la partie inférieure de la BV et N-2*p* dans la partie supérieure en raison de leur différence d'électronégativité [89]. Cela a pour l'effet la réduction de la bande interdite (la différence d'énergie entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction) (Figure III.12) avec une valeur de gap E_g=4,6 eV[90] pour $Sr_2Ta_2O_7$ réduit à Eg=3,61eV[40] pour $SrTaO_2N$. Toutes les valeurs des gaps énergétiques, calculées dans le cas des oxynitrures de pérovskites étudiées, sont résumées dans le tableau.III.4 pour le groupe $A^{3+}B^{4+}O_2N$ et dans le tableau.III.5 pour le groupe $A^{2+}B^{5+}O_2N$. Certaines oxynitrures sont des isolants avec un gap autour de 4 eV, alors que la majorité des oxynitrures ont des énergies de gap entre 2 et 3 eV. On note également que certains matériaux ont des énergies de gap inférieures à 2 eV et même autour de 1 eV qui sont très prometteurs pour les applications optoélectroniques comme $LaGeO_2N$ (Eg = 1,55 eV), $YGeO_2N$ (Eg = 1,05 eV), $BaVO_2N$ (Eg = 1,57 eV) et $SrVO_2N$ (Eg = 1,80 eV). Nous pouvons en déduire que lorsque le rayon ionique du cation au site A augmente la bande interdite des oxynitrures de pérovskites diminuent. Néanmoins aucune tendance n'est claire pour le sens de variation du gap énergétique en fonction du rayon ionique du cation au site B, cela peut être probablement lié à l'effet de l'électronégativité du cation B dont l'augmentation conduit à la réduction du gap. L'intervalle de réduction de la bande interdite est variable et suit la nature des cations A et B et la quantité d'azote introduite; et il peut également être affecté par des changements de symétrie résultant de la nitruration.

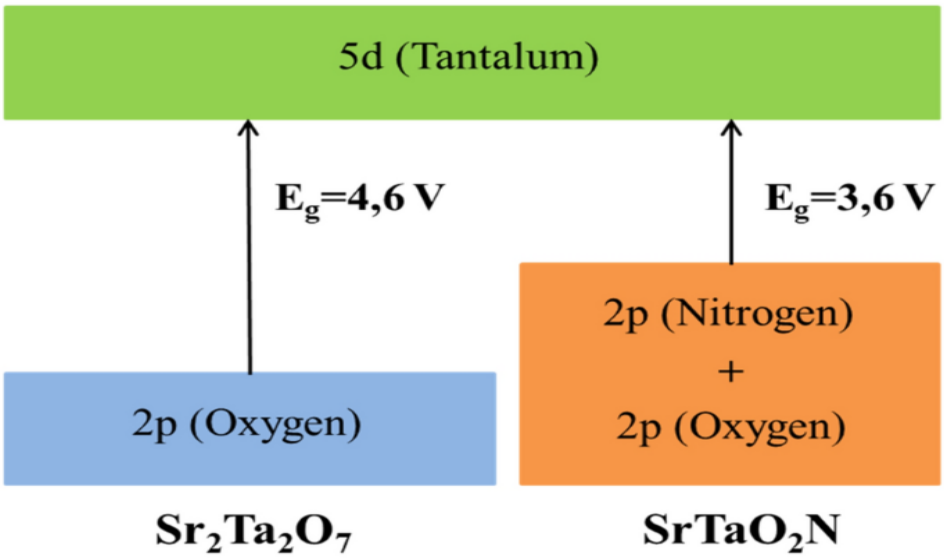


Figure (III. 12) : Schéma de principe de la réduction de la bande interdite du composé oxyde Sr_2Ta_2O7 vers l'oxynitrure $SrTaO_2N$, (Ex = Energie du gap).

L'utilisation des matériaux semi-conducteurs ferroélectriques dans les dispositifs photo-ferroïques pour produire de l'électricité est basée sur le fractionnement des charges photo-générées renforcées par la polarisation. Ce mécanisme photovoltaïque est très différent des cellules solaires conventionnelles basées sur des jonctions p-n. De nombreuses œuvres visent à remplacer les performances émergentes des pérovskites aux halogénures de plomb dans les applications optoélectroniques avec de nouveaux matériaux pour surmonter les limites technologiques de ces matériaux photovoltaïques [91, 92]. Des nouvelles pérovskites oxynitrures ferroélectriques sont proposées dans ce travail comme candidats prometteurs pour l'optoélectronique et les applications photovoltaïques.

III.7. Conclusion

En résumé, nous avons effectué des calculs de premier principe basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité en deux groupes de pérovskites d'oxynitrures de type ABO_2N : le premier groupe de valences $A^{3+}B^{4+}(O_2N)^{7-}$ avec A^{3+}= Y, Sc, La et Lu et B^{4+}=Si, Ge, Sn tandis que le deuxième groupe comprend l'oxynitrures de pérovskites de valences $A^{2+}B^{5+}(O_2N)^{7-}$ avec A^{2+}=Mg, Ca, Sr, Ba et B^{5+}=V, Nb, Ta. Ainsi, nous avons calculé les paramètres structuraux, l'énergie de formation, le facteur de tolérance, le facteur de déformation octaédrique, l'ionicité de la liaison, la polarisation spontanée et l'énergie de gap.

Il a été déduit de cette étude que : (1) toutes les oxynitrures de pérovskites étudiés sont déformées et peuvent être synthétiquement formés, et sont toutes des isolants ou des semi-conducteurs dont certains sont à gaps étroits (2) certaines pérovskites sont des candidats ferroélectriques très prometteurs, favorisés par les grands déplacements des cations B de leurs positions centrosymétriques, par les cations B légers et les cations A lourds dans une Structure tétragonale ABO_2N (3) la polarisation dans ces oxynitrures de pérovskites est très significative lorsque la distance interatomique entre le cation B et l'anion N est plus courte (4) il a été également constaté que la piézoélectricité dans ces matériaux est plus marqué pour une électronégativité élevée, une faible inclinaison octaèdique et un faible rayon ionique des cations B. Et finalement, on a noté que la valeur de la polarisation spontanée est plus marquée dans le groupe de valence $A^{3+}B^{4+}(O_2N)^{7-}$ que dans celui du groupe $A^{2+}B^{5+}(O_2N)^{7-}$.

Ce travail constitue une contribution positive à la base de données des matériaux candidats comme ferroélectrique et présente ainsi une étude théorique pour la sélection des matériaux aux propriétés physiques prometteuses tout en évitant l'effort d'une synthèse expérimentale difficile et coûteuse de matériaux instables.

Bibliographies

[1] Q.A. Akkerman, V. D'Innocenzo, S. Accornero, A. Scarpellini,A. Petrozza, M. Prato, L. Manna, J. Am. Chem. Soc. 137(32),10276–10281 (2015)

[2] R. Shukla, S.J. Patwe, S.K. Deshpande, S.N. Achary, P.S.R.Krishna, A.B. Shinde, J. Gopalakrishnan, A.K. Tyagi, Sci. Rep.6, 23400 (2016)

[3] W. Wang, M.O. Tadé, Z. Shao, Chem. Soc. Rev. 44(15), 5371–5408 (2015)

[4] M.H. Imanieh, M.H. Rad, A. Nadarajah, J. González-Platas, F.Rivera-López, I.R. Martín, J. CO2 Utilization. 13, 95–104 (2016)

[5] S.G. Ebbinghaus, H.-P. Abicht, R. Dronskowski, T. Müller, A.Reller, A. Weidenkaff, Prog. Solid State Chem. 37, 173–205(2009)

[6] A. Fuertes, Dalton Trans. 39, 5942–5948 (2010)

[7] A. Fuertes, J. Mater. Chem. 22, 3293–3299 (2012)

[8] A. Fuertes, Mater. Horiz. 2, 453–461 (2015)

[9] E. Sawaguchi, J. Phys. Soc. Japan 8(5), 615 (1953)

[10] B. Jaffe, R.S. Roth, S. Marzullo, J. Appl. Phys. 25, 809 (1954)

[11] T. Takata, C. Pan, K. Domen, Sci. Technol. Adv. Mater. 16,033506 (2015)

[12] M. Ahmed, G. Xinxin, Inorg. Chem. Front. 3, 578 (2016)

[13] Y. Wu, P. Lazic, G. Hautier, K. Persson, G. Ceder, Energy Environ.Sci. 6, 157 (2013)

[14] I.E. Castelli, D.D. Landis, K.S. Thygesen, S. Dahl, I. Chorkendorff,T.F. Jaramillo, K.W. Jacobsen, Energy Environ. Sci. 5, 9034(2012)

[15] R. Marchand, F. Pors, Y. Laurent, Ann. Chim. 16, 553–560 (1991)

[16] P. Bacher, P. Antoine, R. Marchand, P. L'Haridon, Y. Laurent, G.Roult, J. Solid State Chem. 77, 67 (1988)

[17] A.B. Jorge, J. Oró-Solé, A.M. Bea, N. Mufti, T.T.M. Palstra,J.A. Rodgers, J.P. Attffeld, A. Fuertes, J. Am. Chem. Soc. 130,12572–12573 (2008)

[18] S.J. Clarke, B.P. Guinot, C.W. Michie, M.J.C. Calmont, M.J. Rosseinsky,Chem. Mater. 14, 288–294 (2002)

[19] N. Kumar, A. Sundaresan, C.N.R. Rao, Mater. Res. Bull. 46,2021–2024 (2011)

[20] Y.I. Kim, P.M. Woodward, K.Z. Baba-Kishi, C.W. Tai, Chem.Mater. 16(7), 1267–1276 (2004)

[21] S.H. Porter, Z. Huang, P.M. Woodward, Cryst. Growth Des. 14,117–125 (2014)

[22] N. Cordes, W. Schnick, Chem. Eur. J. 23, 11410–11415 (2017)

[23] R. Marchand, C.R. Acad, Sci. Paris 282, 329–331 (1976)

[24] Y. Hinuma, H. Moriwake, Y. Zhang, T. Motohashi, S. Kikkawa,I. Tanaka, Chem. Mater. 24(22), 4343–4349 (2012)

[25] R. Marchand, F. Pors, Y. Laurent, Rev. Int. Hautes Temp. Refract.23, 11–15 (1986)

[26] R. Marchand and Y. Laurent. US Pat. 4734390 (1988).

[27] R. Marchand, Y. Laurent, J. Guyader, P. L'Haridon, P. Verdier, J.Eur. Ceram. Soc. 8, 197213 (1991)

[28] R. Marchand, F. Tessier, A.L. Sauze, N. Diot, Int. J. Inorg. Mater.3, 1143–1146 (2001)

[29] F. Tessier, R. Marchand, J. Solid State Chem. 171, 143–151(2003)

[30] F. Cheviré, F. Tessier, R. Marchand, Eur. J. Inorg. Chem. 2006,1223–1230 (2006)

[31] I. Marozau, A. Shkabko, M. Döbeli, T. Lippert, D. Logvinovich,M. Mallepell, C.W. Schneider, A. Weidenkaff, A. Wokaun, Materials(Basel) 2, 1388–1401 (2009)

[32] M. Retuerto, C. De la Calle, M.J. Martinez-Lope, F. Porcher, K.Krezhov, N. Menéndez, J.A. Alonso, J. Solid State Chem. 185,18–24 (2012)

[33] Y. Masubuchi, J. Ceram. Soc. Japan 121, 142–149 (2013)

[34] Y.-I. Kim, Y. Paik, M. Avdeev, Cryst. Growth Des. 15, 53–61(2015)

[35] R. Mikita, T. Aharen, T. Yamamoto, F. Takeiri, T. Ya, W. Yoshimune,K. Fujita, S. Yoshida, K. Tanaka, D. Batuk, A.M. Abakumov,C.M. Brown, Y. Kobayashi, H. Kageyama, J. Am. Chem.Soc. 138, 3211–3217 (2016)

[36] M. Ahart, M. Somayazulu, R. Vadapoo, N. Holtgrewe, Y. Meng,Z. Konopkova, R. J. Hemley and R. E. Cohen, arXiv: 1604. 03989 v1 [cond-mat.mtrl-sci] 13 Apr (2016).

[37] K. Maeda, K. Domen, J. Phys. Chem. C 111, 7851–7861 (2007)

[38] X. Wang, Z. Li, Z. Zou, Phys. Chem. Chem. Phys. 17, 19631–19636 (2015)

[39] M. Yang, J. Oró-Solé, A. Kusmartseva, A. Fuertes, J.P. Attffeld,J. Am. Chem. Soc. 132, 4822 (2010)

[40] S. Balaz, S.H. Porter, P.M. Woodward, L.J. Brillson, Chem. Mater.25, 3337 (2013)

[41] S.G. Ebbinghaus, R. Aguiar, A. Weidenkaff, S. Gsell, A. Reller,Solid State Sci. 10(6), 709–716 (2008)

[42] R. Caracas, R.E. Cohen, Appl. Phys. Lett. 91, 092902 (2007)

[43] H. Wolff, R. Dronskowski, J. Comput. Chem. 29, 2260–2267(2008)

[44] A.M. Hafez, A.F. Zedan, S.Y. AlQaradawi, N.M. Salem, N.K.Allam, Energy Convers. Manage. 122, 207–214 (2016)

[45] A.M. Hafez, N.M. Salem, N.K. Allam, Phys. Chem. Phys. 16(34),18418–18424 (2014)

[46] X. Xu, H. Jiang, J. Mater. Chem. A 7, 14583 (2019)

[47] R. Vadapoo, M. Ahart, M. Somayazulu, N. Holtgrewe, Y. Meng,Z. Konopkova, R.J. Hemley, R.E. Cohen, Phys. Rev. B. 95,214120 (2017)

[48] M. Yashima, M. Saito, H. Nakano, T. Takata, K. Ogisu, K.Domen, Chem. Commun. (Camb.) 46, 4704–4706 (2010)

[49] I.D. Fawcett, K.V. Ramanujachary, M. Greenblatt, Mater. Res.Bull. 32, 15651570 (1997)

[50] D. Logvinovich, R. Aguiar, R. Robert, M. Trottmann, S.G. Ebbinghaus,A. Reller, A. Weidenkaff, J. Solid State Chem. 180,2649–2654 (2007)

[51] D. Logvinovich, J. Hejtmánek, K. Knižek, M. Maryško, N. Homazava,P. Tomeš, R. Aguiar, S.G. Ebbinghaus, A. Reller, A. Weidenkaff,J. Appl. Phys. 105, 023522 (2009)

[52] D. Oka, Y. Hirose, H. Kamisaka, T. Fukumura, K. Sasa, S. Ishii,H. Matsuzaki, Y. Sato, Y. Ikuhara, T. Hasegawa, Sci. Rep. 4, 4987(2014)

[53] S. Kikkawa, S. Sun, Y. Masubuchi, Y. Nagamine, T. Shibahara,Chem. Mater. 28, 1312–1317 (2016)

[54] C. Tassel, Y. Kuno, Y. Goto, T. Yamamoto, C.M. Brown, J. Hester,K. Fujita, M. Higashi, R. Abe, K. Tanaka, Y. Kobayashi, H.Kageyama, Angew. Chem. 54, 516 (2015)

[55] N. Vonrüti, U. Aschauer, Phys. Rev. Lett. 120, 046001 (2018)

[56] J. Yamaura, S. Maki, T. Honda, Y. Matsui, A. Noviyanto, T.Otomo, H. Abe, Y. Murakamiab, N. Ohashi, Chem. Commun. 56, 1385 (2020)

[57] I.E. Castelli, T. Olsen, Y. Chen, J. Phys. Energy 2, 011001 (2020)

[58] DA.C. Ludvigsen, Z. Lan, I.E. Castelli, Materials 15, 309 (2022)

[59] S.T. Hartman, A.S. Thind, R. Mishra, Chem. Mater. 32(22), 9542–9550 (2020)

[60] Y. Tang et al., Inorg. Chem. 59(15), 11122–11128 (2020)

[61] P.P.H. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. Lett. 136, B864 (1964)

[62] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. Lett. 140, A1133 (1965)

[63] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz(2001) Wien2k, An Augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties. Vienna University of Technology, Vienna

[64] E. Sjostedt, L. Nordstrom, D.J. Singh, Solid State Commun. 114,15 (2000)

[65] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865(1996)

[66] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, 226401 (2009)

[67] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. B 83, 195134 (2011)

[68] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390 (1944)

[69] King-Smith R D and Vanderbilt D, Phys. Rev. B 47 1651 (1993)

[70] S. J. Ahmed, J. Kivinen, B. Zaporzan, L. Curiel, S. Pichardo, and O. Rubel, Comput. Phys. Commun. 184, 647 (2013)

[71] S.H. Porter, Z. Huang, P.M. Woodward, Cryst. Growth Des. 14(1),117–125 (2014)

[72] J.K. Harada, N. Charles, K.R. Poeppelmeier, J.M. Rondinelli, Adv.Mater. 31(19), 1805295 (2019)

[73] A. Franceschetti, A. Zunger, Nature (London) 402, 60 (1999)

[74] S.C. Erwin, I. Zutic, Nat. Mater. 3, 410 (2004)

[75] P. Baettig, C.F. Schelle, R. LeSar, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin,Chem. Mater. 17, 1376 (2005)

[76] S.V. Dudiy, A. Zunger, Phys. Rev. Lett. 97, 046401 (2006)

[77] D.I. Bilc, D.J. Singh, Phys. Rev. Lett. 96, 147602 (2006)

[78] R. Cohen and R. Caracas. "Ordered Oxynitride Perovskite", US Pat. 8721915 B2 (2014).

[79] K. Page, M.W. Stoltzfus, Y. Kim, T. Proff en, P.M. Woodward,A.K. Cheetham, R. Seshadri, Chem. Mater. 19, 4037–4042 (2007)

[80] B. Siritanaratkul, K. Maeda, T. Hisatomi, K. Domen, Chemsuschem 4(1), 74–78 (2011)

[81] D. R. Lide, Ed. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81sted.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2000. R. D. Shannon, Acta Crystallogr.A32, 751 (1976).

[82] W. Li, E. Ionescu, R. Riedel, A. Gurlo, J. Mater. Chem. A 1,12239–12245 (2013)

[83] Z.L. Wang, Z.C. Kang,Functional and Smart Materials(Springer,Boston, 1998)

[84] C.Z. Ye, J. Yang, L.X. Yao, N.Y. Chen, Chin. Sci. Bull. 47(6), 458 (2002)

[85] L. Pauling,The ChemicalBond, vol. 152 (Cornell University Press, Ithaca, 1967)

[86] S.J. Ahmed, S. Pichardo, L. Curiel, O. Rubel, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 22, 055014 (2014)

[87] P. Liu, J. Nisar, R. Ahuja, B. Pathak, J. Phys. Chem. C 117(10),5043–5050 (2013)

[88] X. Wang, H. Huang, M. Zhao, W. Hao, Z. Li, Z. Zou, J. Phys. Chem. C 121(12), 6864–6867 (2017)

[89] C.M. Fang, G.A. de Wijs, E. Orhan, G. de With, R.A. de Groot,H.T. Hintzen, R. Marchand, J. Phys. Chem. Solids 64(2), 281–286 (2003)

[90] A. Kudo, H. Kato, S. Nakagawa, J. Phys. Chem. B 104(3), 571–575 (2000)

[91] S.R. Kavanagh, C.N. Savory, D.O. Scanlon, A. Walsh, Mater. Horiz. 8, 2709–2716 (2021)

[92] S. Lu, C. Chen, J. Tang. Front. Optoelectron. 13, 246–255 (2020)

Conclusions

Cette étude est effectué 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 du Gradient Généralisée (GGA-PBEsol) et l'approximation TB-mBJ de Tran et Blaha par modification de la solution proposée par Becke et Johnson.

A travers cette étude, nous avons effectués un calcul des paramètres structuraux, l'énergie de formation, le facteur de tolérance, le facteur octaédrique, l'ionicité de la liaison, la piézoélectricité et l'énergie du gap de deux groupes d'oxynitrures de pérovskite du type ABO_2N: le premier groupe de valences $A^{3+}B^{4+}(O_2N)^{7-}$ avec A^{3+} = Y, Sc, La et Lu et B^{4+} = Si, Ge, Sn tandis que le deuxième groupe comprend les oxynitrures de pérovskites de valences $A^{2+}B^{5+}(O_2N)^{7-}$ avec A^{2+} = Mg, Ca, Sr, Ba et B^{5+} = V, Nb, Ta,

En examinant les résultats obtenus, nous avons déduit les constatations suivantes:

- L'approximation GGA-PBE donne de bons résultats des paramètres structuraux qui sont en très bon accord avec les données expérimentales disponibles.
- 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.
- Toutes les oxynitrures de pérovskites étudiés sont déformées et peuvent être synthétiquement formés. Ils sont des isolants ou des semi-conducteurs dont certains sont à gaps étroits.
- Certaines pérovskites sont des candidats ferroélectriques très prometteurs, favorisés par les grands déplacements des cations B de leurs positions centrosymétriques, par les cations B légers et les cations A lourds, dans une pérovskite de structure tétragonale ABO_2N.
- La polarisation dans ces oxynitrures pérovskites est très significative lorsque la distance interatomique entre le cation B et l'anion N est courte.

- Il a été également constaté que la piézoélectricité dans ces matériaux est plus marquée pour une électronégativité élevée, pour une faible déformation de l'octaèdre BO_4N_2 et pour les cations B de rayons ioniques faibles.

- Et finalement, la polarisation spontanée est évaluée comme étant plus manifeste dans le groupe de valence $A^{3+}B^{4+}(O_2N)^{7-}$ que dans celui de $A^{2+}B^{5+}(O_2N)^{7-}$.

Ce travail est une contribution positive dans la base des données des matériaux prometteurs comme candidats ferroélectriques du groupe des oxynitrures de pérovskites ferroélectrique. On a proposé ainsi une étude théorique de la ferroélectricité dans les oxynitrures de pérovskites basée sur l'étude de certains paramètres (structure, rayon ionique, déformation octaédrique, facteur de tolérance, facteur octaédrique...) pouvant aider à la sélection des matériaux aux propriétés ferroélectriques recherchés tout en évitant l'effort d'une synthèse expérimentale difficile et coûteuse de matériaux instables.

En perspective, une étude de la ferroélectricité dans les pérovskites du type $ABON_2$ est envisagée pour étudier l'effet du dopage bi-anionique sur la ferroélectricité dans ces matériaux. L'étude de l'effet de certaines contraintes (dopage cationique, pression,…) sur la ferroélectricité dans ces oxynitrures de pérovskites peut également être testé.