

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Mohamed Sedik BEN-YAHIA-

JIJEL

Faculté des Sciences Exactes et Informatique

Département de chimie



جامعة محمد الصديق- بن يحي-جيجل

كلية العلوم الدقيقة والإعلام الآلي

قسم: الكيمياء

Mémoire

Présenté en vue de l'obtention de

Master en chimie

Option : **Chimie des matériaux**

Thème

**Synthèse et étude théorique des Propriétés physico-chimiques et
optiques de nouveaux matériaux**

Réalisé par :

Chafia BOUDISSA§ Houda MERAZKA

Soutenu le 14/07/2021

Devant le jury :

Dr. SOUAD BENSAM

Pr. Mosbah FERKHI

Dr. Khalil SAHRA

Dr. Wouldid DILMI

MAA

Prof

MCB

MCB

Présidente

Encadreur

Examineur

Co- encadreur

Année Universitaire 2020/2021

Remerciement

Nous devons remercier Dieu tout-puissant en premier lieu de nous avoir guidés à travers toutes ces années et de nous avoir permis de le faire Pour faire ce travail en nous donnant force, patience et volonté.



Nos sincères remerciements aux membres du jury :

*Au **Pr. Mosbah FERKHI** et au **Dr. Woulid DILMI** qui ont accepté de diriger nos travaux. Ils ont apprécié les discussions que nous avons eues lors de la rédaction de ce mémoire. Grâce à eux, nous avons progressé et acquis la précision nécessaire pour comprendre ce projet. Nous les avons remerciés pour leur patience, leur présence et surtout leurs conseils avisés qui nous ont aidés à alimenter notre réflexion.*

*Au **Dr. Souad BENSAM**, nous vous remercions de nous avoir fait l'honneur de présider ce jury de mémoire.*

*Au **Dr. Khalil SAHRA**, merci d'avoir accepté de revoir notre travail.*

Nous vous remercions également pour la qualité de l'enseignement et votre accessibilité tout au long de ces années d'études. Vous trouverez ici un témoignage de notre profonde gratitude.

Nous remercions également tous les enseignants et administrateurs de la Faculté des sciences exactes et d'informatique.

A toute la promotion de master "Chimie des Matériaux", année 2020-2021.

Enfin nous nous remercions gracieusement toute personne qui a contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Avant tout je remercie Dieu le tout puissant, qui m'a donné

la force et la volonté pour pouvoir accomplir ce travail.

Pour les accompagner tout au long de mon parcours.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements et

Sentiments les plus chaleureux :

*Ma mère est la lumière de mes yeux, **Zeroual Sakina.***

*Mon père est ma vie, **Merazka Rabah.***

A mes frères et sœurs bien-aimés, à toute ma famille, à tous mes amis.

À tous les lecteurs de ce mémoire.

Enfin, j'offre ce mémoire à toute ma famille : grand et petit.

A toutes les mains qui m'ont tendu...



Houda.

Dédicace

*Avant tout je remercie Dieu le tout puissant, qui m'a donné
la force et la volonté pour pouvoir accomplir ce travail.*

Pour les accompagner tout au long de mon parcours.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements et

Sentiments les plus chaleureux :

*Ma mère est la lumière de mes yeux, **Ferkous Massouda.***

*Mon père est ma vie, **Boudissa Bouzid.***

A mes frères et sœurs bien-aimés, à toute ma famille, à tous mes amis.

À tous les lecteurs de ce mémoire.

Enfin, j'offre ce mémoire à toute ma famille : grand et petit.

A toutes les mains qui m'ont tendu...



Chafia.

Table des matières

Remerciements
Dédicace
Table des matières
Introduction générale 1
Références

Chapitre I :

Recherche bibliographique

I.1. Intérêt des Matériaux et Applications 4
I.2. Oxydes mixtes 4
I.3. Les pérovskites 5
I.4. Description de la structure pérovskite 6
I.5. Types des pérovskites 6
I.5.1. Pérovskite tétragonale 6
I.5.3. Pérovskite Orthorhombique 7
I.5.4. Pérovskite monoclinique et triclinique 8
I.5.5. Polymorphisme 8
I.6.1. Propriétés électriques 9
I.6.2. Propriétés catalytiques 10
I.6.3. Propriétés électrochimiques 11
I.6.4. Propriétés électroniques et optiques 12
I.7 Les applications des pérovskites 12
I.7.1. Dans la photo catalyse 12
I.7.2. Dans les cellules solaires 13
I.8. Piles à combustible 14
I.8. 1. Principe 14
I.8.2. Fonctionnement des piles à combustible 14

I.8.3. Intérêt et utilisation potentielle des piles à combustible 15

Références

Chapitre II :

Introduction sur les méthodes de calculs

II.1. Introduction..... 22

II.2. Approche ab initio..... 22

II.2.1. Equation de Schrödinger..... 22

II.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer 23

II.2.3. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) 24

II.2.3.1 Introduction..... 24

II.2.3.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn..... 24

II.2.3.3. Les équations de Kohn et Shan 25

II.2.3.4. La fonctionnelle d'échange-corrélation 26

II.2.3.4.1. Les différents types de fonctionnelle d'échange-corrélation 27

II.2.3.4.1.1. Approximation de la densité locale (LDA)..... 27

II.2.3.4.1.2. Méthode de gradient généralisé (GGA)..... 28

II.2.3.5. Résolution numérique des équations de Kohn-Shan..... 29

II.2.4. L'approche de l'onde plane 30

II.3. Théorème de Bloch..... 31

II.3.1. L'échantillonnage de la Zone de Brillouin (ZB)..... 32

II.3.2. L'énergie de coupure 33

II.4. Approche de pseudo-potentiel 33

II.5. Code de CASTEP 34

II.5.1. Introduction..... 34

II.5.2. Technique SCF de minimisation électronique dans CASTEP..... 35

II.6. Le matériel studio biovia 36

Références

Chapitre III:

Partie expérimentale

III.1. Introduction	40
III.2. Synthèse des poudres d'oxydes	40
III.2.1. Produits de départ	40
III.2.2. Méthode de synthèse	41
III.2.2.1. Méthode nitrate-citrate	41
III.3. Techniques de Caractérisation.....	44
III.3.1. Gap direct et gap indirect.....	44
III.3.2. La diffractométrie de rayons X (DRX)	44
III.3.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	45
III.3.4. La densité optique	46
Références	

Chapitre IV :

Résultats et discussions

IV.1. Introduction	48
VI.2. Densité d'états	49
IV.3. Propriétés optiques	51
IV.3.1. Absorption	51
IV.4. Propriétés électriques	52
IV.4.1. La conductivité	52
IV.4.2. La réflectivité	53
IV.4.3. Les indices de réfractions et les coefficients diélectriques.....	54
IV.5. Analyse par Diffraction des Rayons X.....	56
IV.5.1. Résultats expérimentaux.....	57
Références	
Conclusion générale	62

Annexes

Liste des Tableaux

Tableau. I.1. Densités massiques d'énergies théoriquement récupérables pour différents combustibles	16
Tableau. III.1. Matériaux de départ.	41
Tableau. III. 2. Symboles des différents composés utilisés.	44
Tableau. IV.1. Paramètres de maille de CFO et CFO5.	48
Tableau. IV.2. Paramètres de maille de CFO et CFO5 obtenus expérimentalement.	60

Liste des figures

Figure. I.1. Représentation de la structure d'une pérovskite cubique ABO ₃ .	5
Figure. I.2. Représentation de la structure pérovskite idéale (a) Environnement de l'atome A , (b) Environnement de l'atome B .	6
Figure. I.3. La structure rhomboédrique.	7
Figure. I.4. Conductivités des divers pérovskites La _{1-x} Sr _x MO ₃ avec (M= Cr, Fe, Mn, Co)	10
Figure. I.5. Activité des pérovskites pour l'oxydation de CO en fonction de la configuration électronique de l'ion B .	11
Figure. I.6. Représentation schématique d'une cellule de pile à combustible.	15
Figure. II.1. Schéma décrivent le processus itératif (SCF) pour la résolution des équations de Kuhn – Schun.	30
Figure. III.1. Différentes étapes de la synthèse des poudres de CaFe _{1-x} Co _x O ₃ (avec x = 0 ou 0.5) selon la méthode citrate.	43
Figure. III.2. Principe de la loi de Bragg.	45
Figure. III.3. Photo de la coupe d'un MEB et schéma de fonctionnement associé.	46
Figure. IV.1. Structure cristalline des oxydes : a.CFO et b.CFO5.	48
Figure. IV.2. Densités d'états électroniques totales de CFO et CFO5 (TDOS).	49
Figure. IV.3. Densités d'états des orbitales.	50
Figure. IV.4. Propriétés optiques des CFO et CFO5.	52
Figure. IV.5. Conductivité électriques théoriques des CFO et CFO5.	53
Figure. IV.6. Réflectivité théorique des matériaux CFO et CFO5.	54
Figure. IV.7. Indice de réfraction en fonction de la fréquence en eV calculée théoriquement des matériaux CFO et CFO5.	54
Figure. IV .8. Coefficients diélectriques des matériaux CFO et CFO5.	56
Figure. IV.9. Diffractogrammes de rayon X des matériaux : CFO et CFO5.	57
Figure. IV.10. Diffractogrammes de rayon X des matériaux calcinés à 950 °C pendant 5 heure relatifs à : CFO et CFO5.	58
Figure. IV.11. Affinement correspondant à CFO...	59

Figure.IV.12. Affinement correspondant à CFO5..... 59

Liste des abréviations

ABO₃	Oxyde de type pérovskites
AB₂O₄	Oxyde de type spinelles
A₂B₂O₇	Oxyde de type pyrochlores
BC	Band de Conduction
BV	Band de Valance
CASTEP	Ensemble d'énergie Total Série Cambridge
DEFC	Piles à l'éthanol direct
DFT	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité
DM	Densité Mélange
DMFC	Piles au méthanol direct
DRX	Diffraction des rayons X
E_g	Bande interdite
GEA	Approximation de l'expansion graduelle
GGA	Méthode de gradient généralisé
LDA	Approximation de la densité locale
LED	Diodes électroluminescentes
LSDA	Approximation de la densité locale Spin
LSMO	Céramique lanthane strontium manganite
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MD	Dynamique moléculaire
PAW	Projector Augmented Wave
PDOS	Densité Partielle d'états
PPs	Pseudo-Potentiels
TDOS	Densité totale des états
t_{2g}	Symétrie octaédrique par l'indice g
ZB	Zone de Brillouin

Introduction générale

Introduction générale

Les méthodes de simulation ont joué un rôle très important pour la détermination des différentes propriétés ; elles ont, en effet, donné une nouvelle dimension à la réalisation scientifique de nombreux phénomènes physiques et chimiques. Aujourd'hui, il y a plusieurs méthodes qui représentent un outil de base pour le calcul de différentes propriétés des systèmes les plus complexes. Parmi ces méthodes, la méthode de calcul ab-initio. Ces méthodes, ont parfois pu remplacer les expériences qui sont très difficiles à réaliser et très coûteuses. Ceci a permis de mieux comprendre l'organisation de la matière à l'échelle atomique, mais aussi la création d'un grand nombre de matériaux utilisés actuellement dans l'industrie, et une grande rapidité de calcul des propriétés de nombreux matériaux [1].

Ces nouvelles méthodes de calculs, qui utilisent l'outil informatique, reposent sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Cette dernière a bien réussi dans la prédiction des propriétés structurales, magnétiques, électroniques, élastiques, thermodynamiques et optiques des matériaux [2]. Parmi ces matériaux, on cite les pérovskites dont la structure chimique est ABO_3 qui sont considérés comme des semi-conducteurs.

Le but principal de ce travail de recherche mené au cours de ce mémoire s'est focalisé sur des études modélisatrices en utilisant le formalisme des pseudo potentiels et ondes planes basés sur la DFT implémenté dans le code CASTEP des propriétés structurales et électroniques du composé $CaFeO_3$ et $CaFe_{0.5}Co_{0.5}O_3$.

Le présent manuscrit est divisé en quatre chapitres.

Dans le premier et le deuxième, on décrit quelques notions en physique utiles pour notre étude et le cadre théorique dans lequel a été effectuée. Le premier chapitre qui est un aspect général, décrit les semi-conducteurs et leurs propriétés (structurale et électronique) avec quelques notions en cristallographie. Le deuxième chapitre est basé sur la présentation des fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), dans ce chapitre nous avons traité le problème de résolution de l'équation de Schrödinger. On a commencé par l'approximation de Born Oppenheimer qui néglige la masse des noyaux pour résoudre l'équation de Schrödinger puis on a traité la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT qui permet la description de deux théorèmes de Kohn – Hohenberge et Kohn –Shan [3], qui ont substitué la fonction d'onde de N variables par la densité électronique de trois variables, ensuite on a discuté sur la fonctionnelle d'échange-corrélation.

Enfin l'approximation de la densité locale (LDA) pour un système uniforme et l'approximation de gradient généralisé pour un système non uniforme sont utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation. Dans ce chapitre, nous avons également décrit l'approche permettant l'application de cette théorie, à savoir l'approximation d'ondes planes et pseudo potentiel implémenté dans le code CASTEP.

Le troisième chapitre de ce manuscrit est dédié aux principes de la méthode de synthèse par voie « citrate » des poudres de composition générale $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ (avec $x = 0$ ou 0.5).

Le quatrième chapitre donne nos résultats principaux obtenus telles que les propriétés structurales (paramètres de réseaux, les propriétés électroniques (densité d'états électronique) et les propriétés optiques des composés de type $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ (avec $x = 0$ ou 0.5).

Finalement, on termine par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux de ce travail.

Références

[1] S. Sadeddine, (2017). Etude des propriétés structurales et électroniques du composé $KAlSe_2$, Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf -M'sila.

[2] A. Mahmoudi, (2016). L'évolution des propriétés optiques et électroniques en fonction du dopage des oxydes des métaux de transition utilisés comme matériaux intelligents, Thèse de doctorat, Université Abou-BekrBelkaid – Tlemcen.

[3] P.Hohenberg and W.Kuhn, Phys.Rev.B 136(1964) 864.

Chapitre I :

Recherche bibliographique

I.1. Intérêt des Matériaux et Applications

Le développement de la nouvelle technologie est justifié essentiellement par la synthèse et la mise au point de nouveaux matériaux utilisés comme composants, et dont les propriétés physiques telle que le magnétisme, la conductivité électrique, l'optique... etc., sont constamment améliorées. Parmi ces matériaux les oxydes mixtes des métaux suscitent un grand intérêt technologique et industriel. Leurs études occupent une place importante parmi les domaines investis par les chimistes de l'état solide. En effet, souvent on peut rencontrer un grand nombre d'oxydes mixtes possédant des propriétés physiques (électriques et magnétiques) remarquables qui explique l'intérêt dont ils ont fait l'objet [1].

I.2. Oxydes mixtes

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes comportant plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. Les cations se combinent avec les ions oxydes O^{2-} pour donner des structures cristallographiques bien définies. Les méthodes de préparations, la nature chimique des cations ainsi que la composition chimique de ces oxydes sont d'une importance fondamentale sur ces propriétés des oxydes mixtes.

Ces cations entraînent la variation des propriétés physiques telles que la structure cristallographique, la conductivité électrique et la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes de différents comportements de ces matériaux.

Les oxydes mixtes sont classés en trois familles :

- **Les pérovskites** : des oxydes de formule ABO_3 où A est un gros cation et B est un petit cation d'un métal de transition ex : $CaTiO_3$, $SrTiO_3$.
- **Les spinelles** : des oxydes de formules AB_2O_4 où A et B sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition, il existe des spinelles formés des cations A^{2+} et B^{3+} cas de $(MgAl_2O_4)$ et des spinelles formés des cations A^{4+} et B^{2+} ($MnCo_2O_4$).
- **Les pyrochlores** : de formule $A_2B_2O_7$ où A est un cation du degré d'oxydation 3+ et B au degré d'oxydation 4+, par exemple : $Bi_2Ru_2O_7$, $La_2Zr_2O_7$ [2].

I.3. Les pérovskites

Depuis plusieurs années, de nombreux travaux ont été menés sur des oxydes de type pérovskites (ABO_3) en vue d'obtenir des conducteurs ioniques utilisables dans des applications électrochimiques telles que les piles, les accumulateurs, les dispositifs électrochromes, les capteurs chimiques [3].

La pérovskite a été décrite pour la première fois vers **1830** par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de **Lev Aleksevich von Pérovski**, un minéralogiste russe. Initialement, elle était un minéral précieux, un titanate de calcium $CaTiO_3$ avec une structure cubique simple, mais le terme pérovskite désigne, aujourd'hui, un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique ABX_3 , où A étant le cation le plus gros, B le plus petit et X l'anion. Cet anion peut être oxyde, fluorure et, en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydruure. La structure type pérovskite, occupe une place très majoritaire dans les systèmes ternaires connus sous la composition ABX_3 , cela est dû non seulement à son occurrence large, mais également à une série de propriétés intéressantes et utiles liées à ce type structural. La figure (I.1) représente la structure d'une pérovskite cubique ABO_3 .

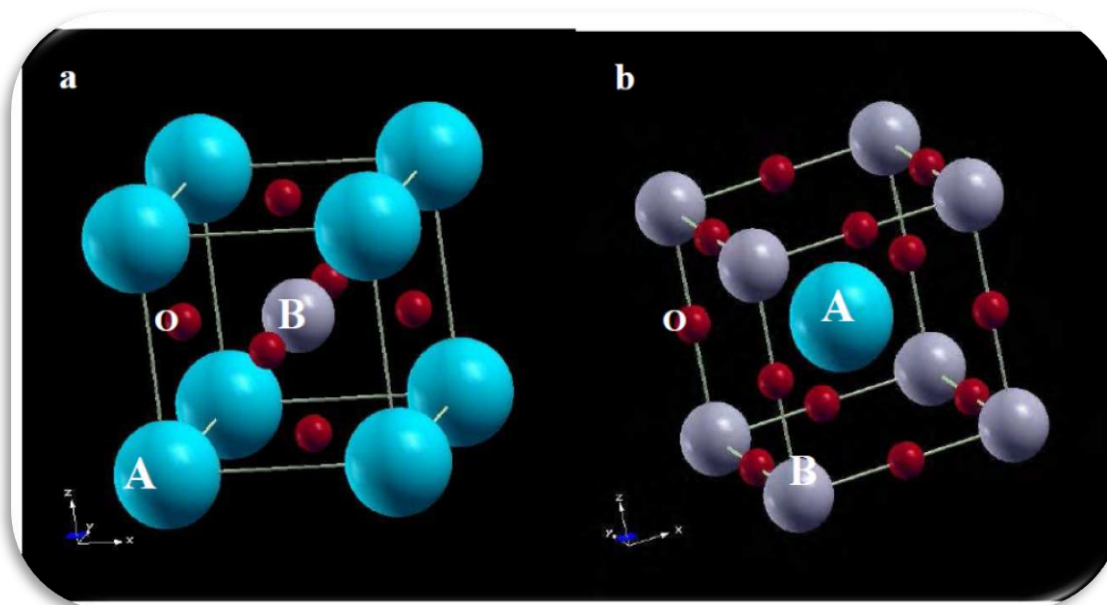


Figure. I.1. Représentation de la structure d'une pérovskite cubique ABO_3 .

Si l'atome A est choisi comme origine, les atomes d'oxygène occupent les centres des faces du cube (figure. I.1.a). Si l'origine de la maille est un atome B, les atomes d'oxygène sont situés au milieu de chacune des arêtes (figure. I.1.b).

I.4. Description de la structure pérovskite

La pérovskite idéale ABO_3 est décrite dans le groupe d'espace $Pm-3m$. C'est une structure tridimensionnelle dans laquelle le plus petit cation, B, se trouve dans un environnement octaédrique, les octaèdres étant reliés entre eux par les sommets, le cation A, se trouvant au centre de polyèdres de 12 atomes d'oxygène, reliés entre eux par des faces carrées. La figure (I.2) représente la structure pérovskite idéale.

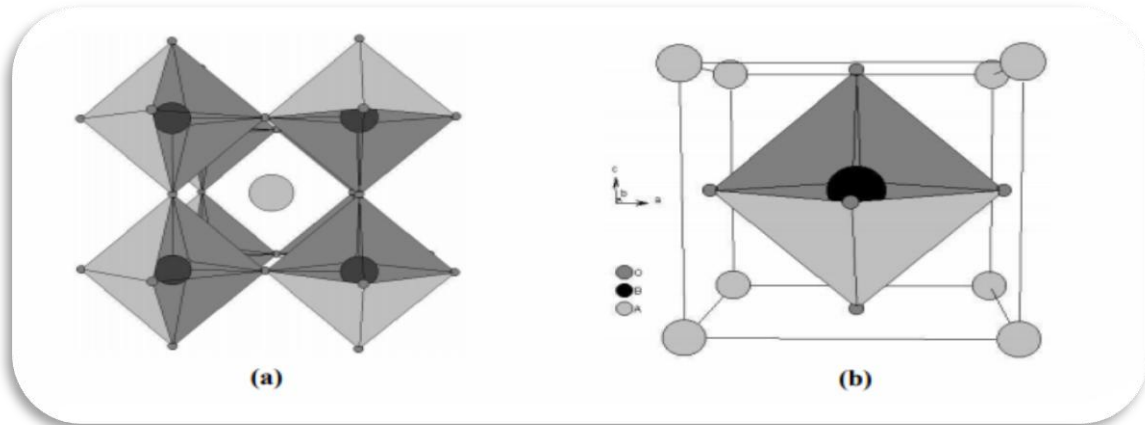


Figure. I.2. Représentation de la structure pérovskite idéale (a) Environnement de l'atome A, (b) Environnement de l'atome B.

En fait, en fonction du choix de l'origine, il y a deux façons de décrire la structure. Dans la première ; A se trouve à l'origine, dans la position $(0, 0, 0)$, se trouve au centre du cube, dans la position $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, et les atomes d'oxygène se trouvent au centre de chaque face, dans la position $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$; $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Dans la deuxième façon, l'origine est déplacée d'un vecteur $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, ce qui amène A à occuper la position $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, la position 1a $(0, 0, 0)$, les atomes d'oxygène se trouvant au milieu de chaque arête dans les positions $(\frac{1}{2}, 0, 0)$; $(0, \frac{1}{2}, 0)$; $(0, 0, \frac{1}{2})$ [4].

I.5. Types des pérovskites

I.5.1. Pérovskite tétragonale

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est probablement la forme du $BaTiO_3$ ferroélectrique à la température ambiante, avec $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ et $Z = 1$. Dans ce cas, les octaèdres TiO_6 sont légèrement distordus (une liaison Ti-O à 1.86 \AA , quatre à 2.00 \AA et une plus longue à 2.17 \AA). Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à 2.80 \AA , quatre à 2.83 \AA et quatre autres à 2.88 \AA [5].

I.5.2. Pérovskite Rhomboédrique

En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique. Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaires respectivement avec les angles rhomboédriques $\alpha \sim 90^\circ$ où $\alpha \sim 60^\circ$. Cependant, les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec $\alpha \sim 60^\circ$ [2].

Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont LaAlO_3 , PrAlO_3 , LaNiO_3 et LaCoO_3 . LaCoO_3 a une structure rhomboédrique à la température ambiante, mais à température élevée, il subit deux transitions de phases intéressantes [6], se transformant en une autre phase Rhomboédrique (R3c à R3). Aussi, le cobalt trivalent est ordonné de telle manière à avoir une alternance des plans (111) avec spin-haut et spin-bas des ions Co (III). Au-dessus de 937°C une deuxième transition se produit, dans laquelle le groupe d'espace R3 est maintenu mais l'angle change abruptement de 60.4 à 60.0°C . La figure (I.3) représente la structure rhomboédrique.

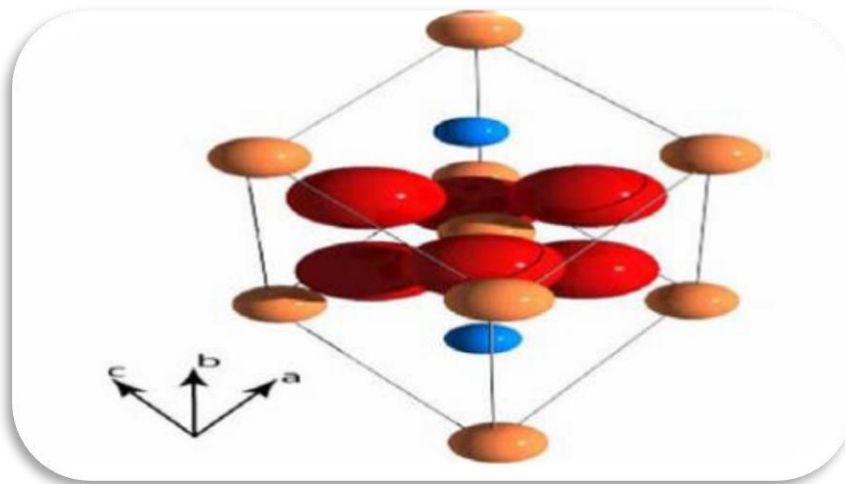


Figure. I.3. La structure rhomboédrique.

I.5.3. Pérovskite Orthorhombique

La structure GdFeO_3 est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites Orthorhombiques distordues, son groupe d'espace est P_{bnm} et ces paramètres de mailles sont : $a = 5 : 346 \text{ \AA}$, $b = 5 : 616 \text{ \AA}$ et $c = 7 : 666 \text{ \AA}$ avec $Z = 4$. Ces derniers sont liés au pseudo maille cubique : $a \sim b \sim \sqrt{2}$ et $c \sim 2a$ [7].

Dans cette structure, les octaèdres de FeO_6 sont distordus et inclinés. En outre, le polyèdre GdO_{12} est sévèrement distordu, montrant des coordinations $(8 + 4)$. D'autres matériaux adoptant

cette structure orthorhombique-distordue sont NaUO_3 , NaMgF_3 , LaYbO_3 et un grand nombre de composés de lanthanide de type LnCrO_3 , LnGaO_3 , LnFeO_3 , LnMnO_3 , LnRhO_3 ...etc.

I.5.4. Pérovskite monoclinique et triclinique

Les mailles unitaires (BiMnO_3 , BiScO_3) monocliniques ou (AgCuF_3 et CsPbI_3 , PbSnO_3 , BiCrO_3 ...etc) tricliniques ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans beaucoup de cas, ces mailles se sont avérées être des pseudos mailles d'une vraie maille multiple. Par exemple ; les phases de-type GdFeO_3 ont été fréquemment classées sur les bases d'un pseudo maille monoclinique avec $a \sim b \sim a'$ et $\beta \sim 90^\circ$ [2].

I.5.5. Polymorphisme

Comme indiqué précédemment, un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes par rapport à ses propriétés physiques et à leurs applications. Par exemple, dans BaTiO_3 et KNbO_3 on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures :

Rhomboédrique ↔ Orthorhombique ↔ Tétraogonale ↔ Cubique

Ces changements de phase sont réversibles et toutes ces formes polymorphes possèdent une maille unitaire pseudo cubique [5].

I.6. Propriétés physico-chimiques des pérovskites et Applications

Ces dernières années, des matériaux de type pérovskite sont de plus en plus intéressants et importants car ils ont un grand potentiel pour contribuer à pile à combustible solide, électrolyte solide, résistance fixe, actionneurs, appareils électromécaniques, transducteurs, etc., en raison de la structure cristalline particulière, le magnétisme, la conductivité électrique, piézoélectrique et propriétés électro-optique, l'activité catalytique et la sensibilité de gaz,...etc[8-9].

Cependant, les journaux au sujet de leur rendement photo_catalytique ont été rarement signalés jusqu'à présent. Parmi les divers photos catalyseurs semi-conducteurs d'oxydes, l'oxyde de titane (TiO_2) a été avéré être l'un des matériaux les plus appropriés pour des applications environnementales répandues, en raison de son exceptionnelle propriétés optiques et électroniques, une forte puissance d'oxydation, de non toxicité, faible coût et à long terme de stabilité contre la photo-corrosion [10-11]. Mais, l'efficacité de l'utilisation de lumière solaire est très faible en raison de largeur de bande interdite (3,2 eV) de TiO_2 [11]. Bien que les méthodes de

modification diverses sont employées pour améliorer TiO_2 , la technique de TiO_2 oxydation photo catalytique ne peut pas toujours satisfaire les besoins pratiques. Par conséquent, il est intéressant de développer un nouveau type de photo catalyseur. Dong et al. [12]. Et Yin et al. [13] rapporté certains journaux sur l'activité photo_catalytique des matériaux pérovskites nouvelles. Comme un important matériau fonctionnel, LaFeO_3 avec une structure de pérovskite type ABO_3 typique a de nombreux champs d'application, tels qu'oxydation catalytique, états de surface électroniques et ces caractères sensibles au gaz [14-15] de structure pérovskite de type ABO_3 .

I.6.1. Propriétés électriques

Par son habilité à conduire le courant, un semi-conducteur est un matériau se situant entre le conducteur et l'isolant. Un semi-conducteur à l'état pur (intrinsèque) n'est pas un bon conducteur ni un bon isolant. Les éléments uniques les plus utilisés pour les semi-conducteurs sont le silicium, le germanium et le carbone. Des éléments composés tels l'arséniure de gallium sont aussi couramment utilisés pour les semi-conducteurs. Les semi-conducteurs à élément unique se caractérisent par des atomes à quatre électrons de valence.

Les pérovskites idéales sont des isolants électriques car tous les sites cristallins sont occupés et les fortes liaisons ioniques, c'est-à-dire les forces attractives entre les cations et les anions, immobilisent les atomes et leurs électrons. De ce fait, les électrons ne se propagent qu'avec difficulté dans le réseau cristallin [16]. La conductivité électrique de LaMnO_3 est très faible à température ambiante ($<10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) [17]. Le manganèse trivalent s'oxyde en manganèse tétravalents pour assurer l'électro neutralité dans le matériau lorsqu'on substitue le La^{3+} par des éléments alcalino-terreux (Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}), ou lorsque l'oxyde $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ est sous stœchiométrique en lanthane [18-19]. La présence du couple redox $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ conduit à l'augmentation de la conductivité électrique.

Ces oxydes peuvent avoir une conductivité ionique par ions oxyde comparable à celle des électrolytes solides connus ($\approx 0,07 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). La figure (I.4) rapporte les courbes publiées par Yamamoto et al. [20] sur une série de composés de structure pérovskite.

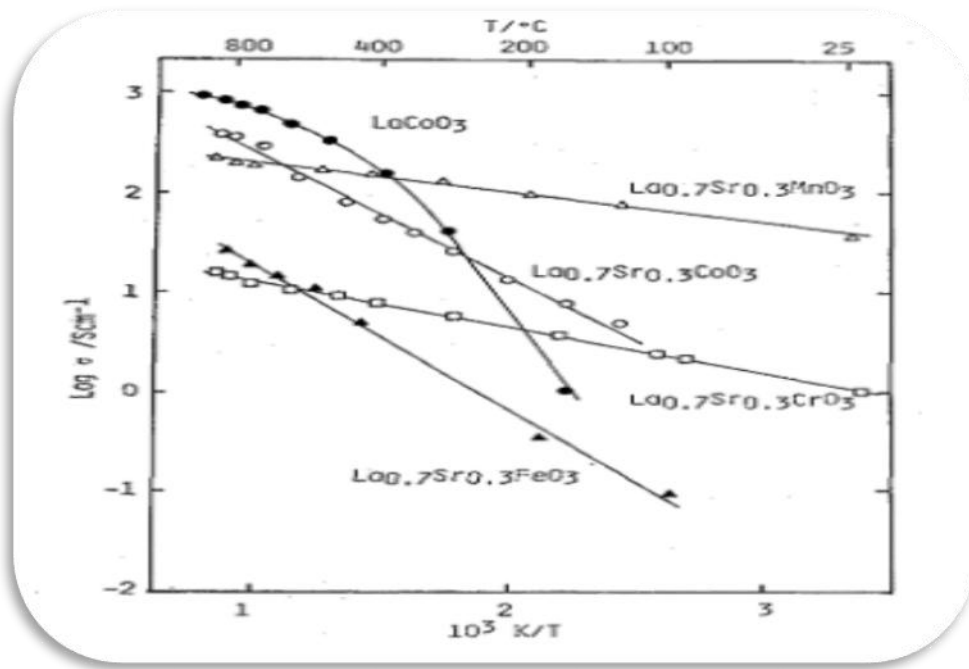


Figure. I.4. Conductivités des divers pérovskites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ avec ($M = \text{Cr, Fe, Mn, Co}$) [20].

D'après cette figure, il semble que les matériaux LaCoO_3 présentent les meilleures propriétés électriques à haute température dans la plage située entre 400 et 800 °C.

I.6.2. Propriétés catalytiques

Afin de mettre le résumé d'ensemble des propriétés catalytiques des pérovskites type- ABO_3 , examinons plus en détail l'exemple de la figure (I.5). L'activité de l'oxydation complète du CO sur les pérovskites ABO_3 sont présentes en fonction du nombre d'électrons d des cations de B [21]. L'activité la plus élevée est atteinte avec les pérovskites Co et Mn en lesquelles les niveaux e_g (e_g : Bande interdite (Energy band gap)) sont occupés par moins d'électrons et les niveaux de t_{2g} la symétrie octaédrique par l'indice g (pour *gerade*) indiquant la parité par rapport au centre de symétrie, centre absent en symétrie tétraédrique. Sont à moitié pleins où entièrement occupés. Voorhoeve et Coll. [21] ont expliqué ce comportement en supposant que l'adsorption du CO sur un cation de la surface B est un carboxylique; les seuls électrons pairs de carbone de CO sont donnés dans l'orbitale d_{z^2} , par le niveau e_g le plus bas, du cation de la surface B tandis que des électrons de t_{2g} du cation en arrière-sont donnés dans π^* -orbital de CO. Alors l'adsorption de CO est favorisée à ces cations de B qui n'ont pas rempli les niveaux e_g et a occupé les niveaux de t_{2g} tels que le Mn et Co. Un tel effet de structure électronique des cations du B a été confirmé par des calculs orbitaux moléculaires pour LaCoO_3 et LaFeO_3 [22].

Ce qui manque dans l'explication ci-dessus est la considération de l'oxygène dans la réaction catalytique du CO. L'ordre d'activité montré dans la figure (I.5) n'est pas particulièrement caractéristique pour l'oxydation du CO [21-23-24] mais plutôt semblable à cela qui s'applique à l'oxydation des hydrocarbures [25-26]. Ceci suggère que l'activation de l'oxygène soit probablement plus importante dans beaucoup de cas que celle des substances pour être oxydé. Kremenec et coll. [25] ont rapporté que l'ordre d'activité de LaBO_3 pour l'oxydation complète du propène et de l'isobutène coïncide clairement avec l'adsorption de l'oxygène, et ils ont conclu que l'oxygène adsorbé joue un rôle important dans ces catalyseurs d'oxydation superficielle. Ils ont souligné l'importance de la stabilisation du champ d'énergie du cristal dans la sorption chimique de l'oxygène sur les cations B de la surface [24-25]. Shimizu [23] a rapporté cela dans l'oxydation de CO sur la série de LaBO_3 , l'activité catalytique a augmenté avec une diminution de la force de liaison B-O. Une force plus faible de B-O semble être plus favorable pour l'augmentation de la réactivité des espèces extérieures de l'oxygène.

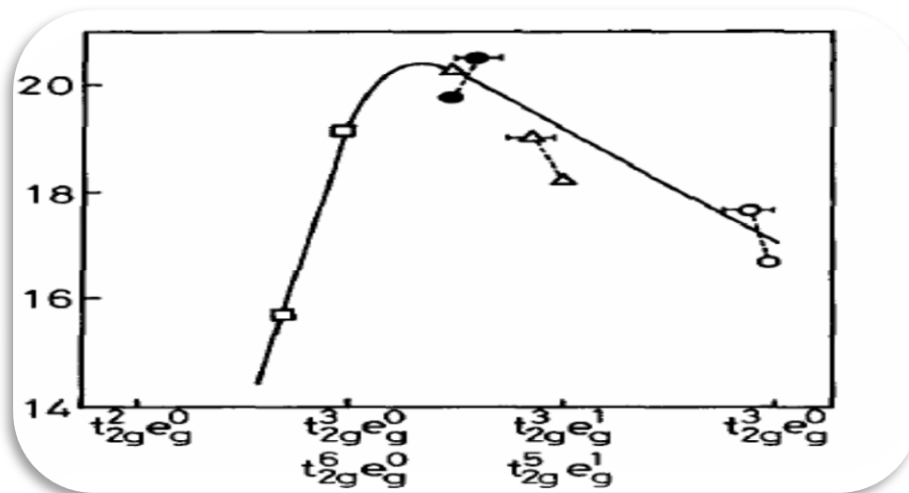


Figure. I.5. Activité des pérovskites pour l'oxydation de CO en fonction de la configuration électronique de l'ion B [21] : (□) Chromates ; (Δ) manganates ; (o) ferrates ; (·) cobaltites.

I.6.3. Propriétés électrochimiques

De nombreuses études électrochimiques concernant l'évolution et la réduction de l'oxygène sur des électrodes à base de ces oxydes ont été effectuées en milieu aqueux alcalins [27-30]. Elles ont révélé un rôle électro catalytique important dans la réaction de dégagement et de réduction de l'oxygène à température ambiante. Ces travaux ont signalé que le comportement électrocatalytique de ces oxydes mixtes est lié principalement aux propriétés électriques du métal de transition et de la composition du matériau d'électrode Selon Matsumoto et coll.[31], afin d'observer une électro

activité importante, la bande de conduction de l'oxyde doit être partiellement remplie d'électrons, d'une part, et le taux de recouvrement entre les orbitales d du métal de transition (constituant le site d'adsorption) et celles de l'atome oxygène de la substance électro active doit être élevé, d'autre part, En chimie des solides, les manganites de lanthane ont été également utilisées pour la décomposition de l'oxyde nitreux aux moyennes températures [32].

Isaac et al. [33] ont étudié la réaction d'électrode à oxygène à haute température (1000 °C) par voltammétrie cyclique sur les simples pérovskites $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$ et $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CoO}_3$. Ils ont obtenu des densités de courant 5 à 15 fois plus importantes que celle obtenue sur le platine dans les mêmes conditions.

Le comportement sous polarisation cathodique de quelques oxydes non-stœchiométriques de structure pérovskite a été testé par Takahashi et al. [34] qui ont interprété leurs résultats par l'existence d'une conduction mixte (électronique et ionique).

I.6.4. Propriétés électroniques et optiques

Les propriétés électroniques et optiques d'un matériau sont importantes pour connaître l'utilité de ce matériau en optoélectronique et en dispositif photonique. Ces propriétés fournissent également une information d'aperçu d'un matériau. Quand des photons d'une énergie particulière tombent sur un échantillon, en absorbant l'énergie des photons. Les électrons effectuent des transitions d'une bande (bande de valence) à une autre bande (bande de conduction) ou à l'intérieur d'une bande. En raison de la stabilité thermique élevée et des handicaps étendus de la plupart des pérovskites. Ils ont acquis une énorme importance en optoélectronique, SrThO_3 est un semi-conducteur large bande interdite [35], tandis que RbCaF_3 a un gap de plus de 10 eV [36], ce qui rend ces oxyde et halogénures attrayant pour les applications optoélectroniques. Les approches du premier principe ont réussi à calculer les propriétés optoélectroniques de certaines des matières pérovskites [37-38] dans un accord raisonnable avec le résultat expérimental.

I.7 Les applications des pérovskites

I.7.1. Dans la photo catalyse

Les processus photo catalytique sur les semi-conducteurs ont été largement appliqués pour la dégradation des polluants. Récemment les oxydes de type pérovskites ABO_3 ont montré des activités photo catalytiques importantes vis-à-vis de la dégradation des colorants [39-40]. La manganite de lanthane LMO ou LSMO céramique lanthane strontium manganite est

particulièrement intéressante en raison de ses propriétés magnétiques, électriques, non toxicité, facilité de synthèse, stabilité à très hautes température, haute résistance à la dissolution dans les solvant aqueux ou les milieux acide et basique [41].

La catalyse est un processus qui vise à modifier la cinétique chimique d'une réaction en abaissant la barrière énergétique à franchir et est d'augmenter donc la vitesse à laquelle se produit une réaction chimique.

Un catalyseur est une substance qui augmente notablement la vitesse d'une réaction sans être transformée de manière définitive. Elle est transformée de façon transitoire dans le processus réactionnel puis, du moins en principe, totalement régénérée [42]. Il existe deux principaux types de catalyse en fonction de la nature du catalyseur.

- **La catalyse hétérogène** : dans ce cas le catalyseur est souvent sous forme solide et les réactifs sont sous forme gazeuse ou liquide. La réaction chimique a, par conséquent, lieu à la surface du catalyseur, ce qui signifie que les réactifs doivent être préalablement adsorbés à sa surface. Tandis que, dans la catalyse homogène, les réactifs et le catalyseur ne forment qu'une seule phase (liquide, en général).
- **La photo-catalyse** : est un cas particulier de la catalyse hétérogène déclenchée par l'irradiation de matériaux semi-conducteurs avec des photons d'énergie adaptée au solide. Elle permet l'oxydation rapide jusqu'à la minéralisation complète de nombreux composés organiques, azotés...etc adsorbés sur le catalyseur. Il faut en effet qu'il y ait transfert de masse de polluant de la phase fluide vers la surface du catalyseur pour qu'il puisse y avoir réaction. L'adsorption est la première étape de la catalyse hétérogène [43].

I.7.2. Dans les cellules solaires

Actuellement, plusieurs techniques d'impression sont largement utilisées dans la fabrication des cellules solaires et des diodes électroluminescentes (LED). Ces techniques permettent aussi de fabriquer des couches cristallisées de pérovskite en améliorant leurs qualités structurales, morphologiques et optiques [44]. Les techniques d'impressions sont réalisables à températures ambiantes et permettent de déposer des couches de pérovskite sur de grandes surfaces. Le développement des techniques d'impression permet aussi de réduire la rugosité, la densité des défauts de la structure et d'améliorer l'uniformité des couches pérovskite [45].

D'autres applications sont à citer :

I.8. Piles à combustible

I.8. 1. Principe

Une pile à combustible est connue comme un dispositif électrochimique qui convertit l'énergie interne du combustible de réaction directement en énergie électrique avec la libération de chaleur. En 1802. Le principe de l'électrolyse inverse a été rendu public par Sir Henry David, dans lequel il a indiqué que l'électricité et la chaleur pouvaient être produites à partir de la réaction chimique entre l'oxygène et l'hydrogène. En utilisant ce procédé, Sir William Grove a expérimenté en 1839 la première pile à combustible pour produire de la chaleur, un produit de réaction et de l'électricité, de l'eau. Depuis cette invention, on a découvert que diverses piles à combustible fonctionnent à [46] des températures allant de quelques dizaines de degrés Celsius à plus de 1000 degrés Celsius, en fonction de l'électrolyte utilisé.

I.8.2. Fonctionnement des piles à combustible

Le principe de base de fonctionnement de la pile à combustible repose sur celui de l'électrolyse inverse de l'eau. Les combustibles utilisés sont l'hydrogène pur ou les hydrocarbures. Pour pouvoir utiliser des combustibles de type méthane ou autres alcools, il faudrait des températures de fonctionnement élevées. Pour cette raison, on privilégie l'emploi de l'hydrogène pur pour les piles à combustible fonctionnant à basse température, les carburants traditionnels s'avérant trop peu réactifs à ces températures.

Une pile à combustible est constituée d'un empilement d'éléments anode-électrolyte-cathode qu'on nomme cellule électrochimique (Figure. I.6). Cet empilement est contenu entre deux plaques bipolaires qui, par un système de rainure, assurent une arrivée des gaz combustible et comburant de manière homogène sur toute la surface des électrodes.

L'hydrogène entre dans la pile du côté de l'anode et l'oxygène du côté de la cathode. Les gaz sont amenés sur les électrodes par des couches de diffusion, hydrophobes et conductrices qui permettent d'une part l'alimentation en gaz sur toute la surface des électrodes et d'autre part un contact électrique entre la couche réactive et la plaque bipolaire [47].

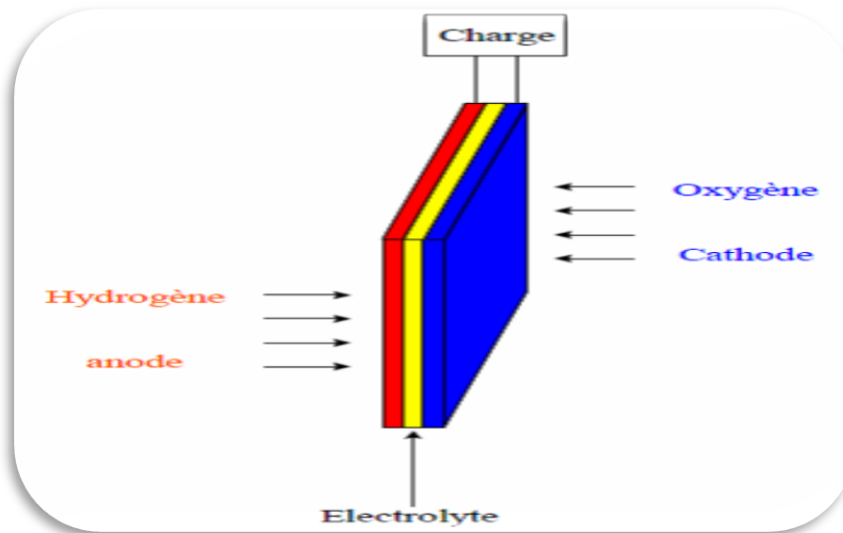


Figure. I.6. Représentation schématique d'une cellule de pile à combustible [48].

I.8.3. Intérêt et utilisation potentielle des piles à combustible [49]

Une pile à combustible, à la différence d'une pile classique dont on se débarrasse lorsque la manière active est épuisée, ou d'un accumulateur que l'on recharge électriquement, est alimentée, en continue, en combustible (H_2 , alcool, ...) et en comburant (O_2 , air, ...). Cela lui confère une souplesse d'emploi équivalente celle d'un moteur thermique (à essence par exemple). De plus, les électrodes en matériaux catalytiques (Pt, Pd, Ag, Ni, . . .), qui ne participent pas directement aux réactions électrochimiques, ne sont pas consommées (à la différence des piles classiques telles que la pile Leclanché, ou les piles au lithium). Cependant, la structure des électrodes peut évoluer par suite du frittage progressif des particules de catalyseur et de l'empoisonnement des sites actifs par des espèces poisons qui sont, soit contenues dans le combustible (CO, S, ...), soit produites par la réaction elle-même (CO issu de l'oxydation du méthanol notamment). Cela conduit dans tous les cas à une diminution de la surface réelle active : diminution de l'intensité du courant et de la puissance. La stabilité des électrodes peut être grandement améliorée par alliage avec un autre élément, ainsi que par un choix approprié du support conducteur.

Les avantages essentiels d'une pile à combustible, comparativement aux machines thermiques, se résument pour l'essentiel à :

- Un fonctionnement silencieux (peu d'organes en mouvement, si ce n'est des pompes de circulation), et non polluant (rejet d'eau pour la pile H_2/O_2 , et de CO_2 pour une pile à alcool, à condition que la combustion soit totale) ;

- Un rendement énergétique élevé non limité par le théorème de Carnot, qui peut atteindre actuellement 60 %.
- Une grande souplesse d'utilisation due, d'une part à une fabrication modulaire d'éléments de dimensions et de formes variées, et d'autre part à un démarrage et arrêt quasi-instantanés pour les piles à basse température (inférieure à 200°C),
- Une grande densité massique d'énergie, qui est un avantage particulièrement important à considérer pour des applications à l'espace ou à des véhicules électriques terrestres. Les densités massiques d'énergie théoriquement récupérables pour différents combustibles sont données dans le Tableau 1 :

Tableau. I.1. Densités massiques d'énergies théoriquement récupérables pour différents combustibles.

Combustible	Densité d'énergie(kwh/kg)
H ₂ seul	32.8
H ₂ en bouteille	0.42
CHO ₃ OH	6.1
(CHO ₂ OH) ₂	5.2
NH ₃	5.7
NH ₂ -NH ₂	2.6
Essence	10.5

Ces valeurs sont à comparer à ce que donnent les meilleures batteries au plomb, soit pratiquement de l'ordre de 0,035 kWh/kg au lieu de 0,17 kWh/kg théorique.

A côté de ces avantages indéniables, les piles à combustible présentent un certain nombre d'inconvénients, qui limitent leur développement :

- Coût trop élevé de production et de maintenance ;
- Durée de vie trop faible ;
- Gestion thermique délicate;
- Disponibilité insuffisante de l'hydrogène.;

Le plus gros problème actuellement reste le prix. Pour les applications automobiles, le prix des piles est de 50 à 100 fois supérieures à celui des moteurs à Combustion interne. Le surcoût

n'est que de 20 % à 50 % pour les applications stationnaires [50]. Il se répartit entre la pile proprement dite, le reformeur et l'onduleur CC/CA.

La pile à combustible doit être intégrée au reste du système. Dans le cas des applications automobiles, il faut évacuer la chaleur générée par la pile ou éventuellement l'utiliser pour le reformage ou pour l'habitat. Cela impose donc un système de refroidissement efficace mais simple. Pour les applications stationnaires, il s'agit de valoriser au maximum la chaleur : cela dépend beaucoup du type de pile employée et du type d'application. Utiliser de l'hydrogène à grande échelle suppose que l'on ait réglé les problèmes liés son stockage et à sa distribution. Tout autre combustible que l'hydrogène impose l'utilisation d'un reformeur², une contrainte importante en espace, en poids et en temps de démarrage du véhicule. On oppose souvent l'hydrogène au méthanol, à l'essence et à l'éthanol. Pour les applications stationnaires, l'utilisation du gaz naturel semble logique, car il est peu polluant (s'il ne contient pas de soufre) et il est l'un des seuls combustibles pour lesquels on ait déjà une infrastructure de distribution.

² A l'exception toutefois des piles au méthanol direct (DMFC) ou à l'éthanol direct (DEFC) mais dont le développement reste très insuffisant.

Références

- [1] C. Lalanne, (2005). Thèse doctorale de l'université de Bordeaux 1, France.
- [2] R. Kamel, (2008). Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$ (M=Sr et Ce), Thèse doctorat, Université Mentouri Constantine.
- [3] K. Adaika, (2015). Synthèse et caractérisation physicochimique des oxydes la $\text{Cr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra.
- [4] C. Perca, (2007). Structure cristalline et magnétique de pérovskites $\text{RBaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$ (où $\delta = 0$ et 0, 5), Thèse Pour obtenir le titre de Doctorale de Université Paris XI Orsay.
- [5] P. Duran, J. Tartaj, F. Capel, C. Moure, J. Ceram. (2004). Soc. 24 ,2619.
- [6] M.Shelef, G. W. Graham, R. W. McCabe, (2002). Catalytic Science Series 2,343.
- [7] Z.Marcos, L.David, (2000).chem.Mater.12, 2763.
- [8] P.Irena.M.Darko, D.Miha, (2005) .chem.Mater, 17,2953.
- [9] N.Yoshio.K.Mitsou.N.Junichi.J, (1998).Phys, chem.B.102 ,10279.
- [10] G.Busca, V.Lorenzelli, (1982) .Mater. Chem. 789.
- [11] T. Yosuke.S. Hiromi.N. Kazuya.S.Wataru.S.Yoshiyuki,(2006).Mater.Res.Bull.41,834.
- [12] K.Maths.M.Aleksander.B.Pedro.B.Lars, (2005). Solid. State Ionics176 ,2971.
- [13] H.Han,H.Tachikawa, (2005) . Electrochemical of thiols at single-wall carbon nanotubes and PQQ modified electrodes.Front.Biosci, 10 ,931.939 .
- [14] W.T. Suarez, L.H.Mar,(2006)colinoJr,O.Fatibello-Filho,(2006).voltammetricdétermination of Nacetylcystéine using a carbon poste electrode modified with copper(II) Hexacyano Ferrate (III) Microchem.J.82 ,163-167.
- [15] R. M. Hazen, Sci, (1988). Am. 258, 74.
- [16] J. B. Goodenough, (1973). Les Oxydes Des Métaux de Transition (A. Casalot, Éd.) Gauthier Villars (Paris).
- [17] J. Topfer and J. B. Goodenough, (1997). J Solid State Chem 130 ,117.

- [18] J. H. Kuo, H. U. Anderson, and D. M. Sparlin, (1989). *J. Solid State Chem.* 83, 52.
- [19] O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno, and M. Noda, (1987). *Solid State Ion.* 22, 241.
- [20] Y. Moro-oka, W. Ueda, (1983). *Shokubai (Catalyst)* 25 ,271.
- [21] I. Kojima. H. Adachi, I. Yasumori, (1983). *Surf. Sci.* 130 ,50.
- [22] T. Shimizu, (1980). *Chem. Lett.* 1980 1-4.
- [23] Tascon and L.G. Tejuca, (1980). *React. Kinet. Catal. Lett.* 15, 185.
- [24] G.Kremeni, J.M.L. Nieto, J.M.D. Tas, L.G. Tejuca, (1985).*J. Chem.,Sot.* 81 ,939.
- [25] T.Nitadori, T. Ichiki, M. Misono, (1988).*Bull. Chem. Sot. Jpn.* 61 ,62 -1.
- [26] M. Cheriti, (2014). Synthèse et étude du comportement électrochimique de la pérovskite $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ et des doubles pérovskites Sr_2BMoO_6 (B = Fe, Co) vis-à-vis de la réduction de l'oxygène, Thèse Présentée Pour En vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat en sciences, Université Ferhat Abbas Sétif 1.
- [27] Y. Matsumoto, E. Sato, (1979). *Electrochim. Acta.* 24 ,421.
- [28] Y. Matsumoto, H. Manabe, E. Sato, *J.Electrochem*, (1980). *Soc*, 127 ,811.
- [29] J. O'M Bockris, T. Otagawa, *J.Phys*, (1983). *Chem.*87 ,2960.
- [30] C.Jin, X. Cao, L. Zhang, C. Zhang, R. Yang, J, (2013). *Power sources*, 241 ,225.
- [31] Y. Matsumoto, H. Yoneyama, H. Tamura, *J.Electroanal*, (1977). *Chem.* 83 ,237.
- [32] S. Louis Raj, B. Viswanathan, S. Rinivasan, *Indian J. Chem*, (1982) .21A ,689.
- [33] H.S. Isaacs, L.J. Olmer, *J.Electrochem*, (1990). *Soc.* 129 ,436.
- [34] T. Takahashi, H. Iwahara, (1982). Dans *Research on effective use of energy*, Vol.3, the Ministry of Education, Science and Culture, Japon, p. 727.
- [35] M. Shimazu, M. Tsukioka, A. Nuki, (1980). *Mineralogical Journal*, Vol 10, 3 -143.
- [36] B. Jaffe, W.R. Cook, and H. Jaffe, (1971). *Piezoelectric Ceramics*, London and New York: Academic Press.

- [37] A. N. Belsky, P. Chevallier, E. N. Melchakov, C. Pedrini, P. A. Rod-nyi, and A. N. Vasilev, (1997). Fast luminescence of undoped PbWO₄ crystal, *Chemical Physics Letters* 278 ,369-372.
- [38] M. E. A. El Ketrroussi, (2018). Étude des propriétés optiques et piézoélectriques du Pérovskite CaTiO₃, Rapport de Stage présenté en vue d'obtenir le diplôme de Master, Université Abdelhamid Ben Badis – Mostaganem.
- [39] S. J. Singh and R. V. (2009). Jayaram, *Catal. Commun.* 10, 2004.
- [40] G. Scacchi, B. Bouchy, J.F. Foucaut, O. Zahraar. (1996). *Cinétique et catalyse*. Paris : Tec&Doc, Lavoisier.
- [41] H. Raphael, (2006). Evaluation de l'activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différent support. Lyon, université Claude Bernard .
- [42] J.M. Herrmann, (1999). Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the Removal of various types of aqueous pollutants, *Catal.Today*, 53, 115-129.
- [43] C. Bouafia S, (2011). Photocatalyse Solaire : Application du rayonnement solaire au traitement de l'eau, Division Bio-énergie & Environnement.
- [44] K. Jemli, (2016). Synthèse et auto-assemblage de molécules de pérovskite pour la photonique et le marquage, Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay, France. Repéré à <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01291443/document> .
- [45] Qiu, L., Ono, L. K., & Qi, Y. (2018). Advances and challenges to the commercialization of organic-inorganic halide perovskite solar cell technology. *Materials today energy*, 7, 169-189.
- [46] H. Azzi, (2016). Etude et modélisation d'une pile à combustible, Mémoire Présenté Pour l'obtention du diplôme de Magister, Université A. Mira-Bejaia.
- [47] W. Friede, (28 août 2003). Modélisation et caractérisation d'une pile à combustible de type PEM, Thèse INPL, Nancy.
- [48] A. Lachichi, (novembre 2005). Modélisation et stabilité d'un régulateur hybride de courant - Application aux convertisseurs pour pile à combustible, thèse de doctorat, université de Franche-Comté.

[49] B.V. Tilak, R.S. YEO et S. Srinivasan, (1981). Electrochemical Energy Conversion and Storage, dans Comprehensive Treatise of Electrochemistry, J.OM. Bockris, B.E. Conway, E Yeager et R.E. White (Eds.), vol 3, Plenum Press, New York.

[50] A. U. Dufour, (1998) - Fuel cells - a new contributor to stationary power, Journal of Power Sources 71 ,19-25.

Chapitre II :

Introduction sur les méthodes de calculs

II.1. Introduction

Pour avoir de bons résultats il est nécessaire de connaître quelque information concernant les méthodes de calculs, dans ce chapitre nous avons touchés de l'approche ab-initio, théorème de Bloch, approche de pseudo-potentiel, code CASTEP, bio via matériel studio.

II.2. Approche ab initio

II.2.1. Equation de Schrödinger

L'Hamiltonien d'un système isolé de particules chargées alignement à la somme des énergies cinétiques de chaque particule, quel que soit M les noyaux et N les électrons et des énergies potentielles d'interaction résultant entre toutes les particules. Cette disposition est définie par une fonction d'onde Ψ , qui est la solution de l'équation stationnaire de Schrödinger [1] :

$$\hat{H} = \hat{V}_{nn} + \hat{T}_n + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_e \quad (\text{II.1})$$

Avec :

- V_{nn} : terme d'interaction noyaux- noyaux.
- T_n : terme d'énergie cinétique des noyaux.
- V_{en} : terme d'interaction électrons-noyaux.
- V_{ee} : terme d'interaction électron-électron.
- T_e : terme d'énergie cinétique des électrons.

Le développement de l'Hamiltonien H du système s'écrit on :

$$H = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} + \sum_i -\frac{\hbar^2 \Delta_i}{m_i} + \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \sum_{i,k} \frac{-Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} + \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{-1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_i -\frac{\hbar^2 \Delta_i}{m_i} \quad (\text{II.2})$$

Les expressions comportent Δ_i représentent l'énergie cinétique alterneraient de l'électron et du noyau. Les trois dernières formules décrivent respectivement les interactions électrostatiques entre électrons- électrons, noyaux-noyaux et noyaux-électron. Par l'application de l'approximation de Born-Oppenheimer qui permet de négliger l'énergie cinétique des noyaux, l'équation de Schrödinger peut s'exprimer pour un ensemble de positions fixées des noyaux. Donc on résoudre l'Hamiltonien électronique suivant :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en}$$

Bien que le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger ait été réduit au problème du comportement du plus, il reste complexe, et cela est dû à l'existence du terme d'interaction électron-électron (dernier terme de l'équation). Cette difficulté à décrire les électrons en interaction oblige à passer par des approximations pour résoudre ce problème, comme la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) que nous utilisons dans ce travail et que nous exposons ci-dessous.

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, on peut négliger le mouvement des noyaux, et ceci est en relation avec les noyaux, ce qui signifie que les noyaux seront considérés comme gelés, et dans ce cas nous trouvons l'énergie cinétique du noyau nulle ($t_{noy} = 0$), et l'énergie coulombienne (vnoy-noyaux) ; ceci est le résultat de la présence de répulsion entre les noyaux et devient donc constante. Ensuite, nous sommes passés d'un problème que nous devons résoudre l'équation de Schrödinger pour un système contenant (M plusieurs + N noyaux) à la résolution d'une équation pour un système qui comprend N lunes pour ressentir le potentiel des noyaux (potentiel externe $v_{ext} + v_{noy} - nucleus$). Dans le dernier, nous concluons que l'Hamiltonien ne contient que des contributions du type le plus monoïque (T_e et V_{noy-e}) et du type biomyclique (V_{e-e}) [2].

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-noy} \quad (II.3)$$

Soit :

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

Cependant, cette approximation n'est pas suffisante pour résoudre le traitement de Schrödinger (II.4). La raison en est qu'il existe des interactions entre le multiple et le multiple. Ce dernier est toujours lié à l'approximation de Hartree [3]. Qui estime que les multiples ne sont pas liés les uns aux autres. La vague, où les estimations de Hartree et Hartree-fock sont les plus utilisées en chimie, bien qu'il existe une méthode moderne et meilleure est la théorie fonctionnelle de la densité [4].

II.2.3. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

II.2.3.1 Introduction

La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) a été développée en 1964 et 1965 par HohenBerg et Kuhn [5-6] et schun, où il est passé de la quantité variable à la fonction d'onde que nous trouvons dans le cas de la méthode HFS.

Cette idée a été découverte avec les premiers travaux de Thomas et Fermi [7-8-9]. Nous constatons que l'enveloppe gazeuse homogène d'électrons est fonction de sa densité électronique (voir paragraphe précédent). Elle a été généralisée pour tout système électronique par HohenBerg et Kuhn [5] et mise en pratique par Kuhn et Schun [6].

II.2.3.2. Théorèmes de HohenBerg et Kuhn

Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de HohenBerg-Kuhn (1964) [5]. Cette approche repose sur deux théorèmes :

a. Théorème 1

La densité apparente, $\rho(\mathbf{r})$, est la seule fonction permettant d'obtenir la plupart des propriétés anormales de tout système. Il existe aussi une correspondance entre la densité de la plupart de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$ et le potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$, c'est-à-dire entre la fonction positive de l'état fondamental ψ_{fond} et $\rho_{fond}(\mathbf{r})$.

$$E = E_{\rho_{fond}} = E_{HK_{fond}} + \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II.5})$$

Avec :

$$F_{HK}[\rho_{fond}] + T[\rho] + V[\rho] \quad (\text{II.6})$$

Donc :

- $F_{HK}[\rho_{fond}]$: La fonctionnelle de HohenBerg et Kuhn.
- $T[\rho]$: L'énergie cinétique.
- $V[\rho]$: L'interaction électron-électron.

La première théorie n'inclut pas toutes les informations nécessaires pour déterminer s'il existe une densité liée à l'état fondamental, Ceci est l'objet du deuxième théorème de HohenBerg et Kuhn.

b. Théorème 2

L'énergie fonctionnelle $E[\rho]$ selon le concept de la théorie est son minimum lorsque la densité de plus de $\psi[\mathbf{r}]$ coïncide avec la densité de la majeure partie de l'état de base $\rho_{fond}(\mathbf{r})$.

$$E_{\rho_{fond}(\mathbf{r})} = \text{Min} E_{\rho} \quad (\text{II.7})$$

Selon la première théorie, nous constatons que l'Hamiltonien et le test de mon parent déterminent la densité du multiple, ainsi que la fonction d'onde ψ_t , et de là nous concluons que nous pouvons trouver une correspondance entre le principe de variance dans l'émission de la fonction positive et aussi la densité de la version la plus liée au :

$$\langle \psi_{test} | H | \psi_{test} \rangle = E[\rho_{test}] \geq E_{fond} = \langle \psi_{fond} | H | \psi_{fond} \rangle \quad (\text{II.8})$$

En d'autres termes, toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E(\mathbf{r})$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. Cependant, il reste un problème de taille à régler, comment réécrire une formulation analytique exacte de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ pour un système à N électrons interagissant.

$V_H(\mathbf{r})$: Le potentiel électronique de Hartree qui est exprimé par :

$$V_H(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \quad (\text{II.9})$$

$V_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$: Le potentiel d'échange et de corrélation obtenu par la simple dérivée de l'énergie d'échange et de corrélation par rapport à la densité électronique :

$$V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II.10})$$

Par l'effet du potentiel effectif produit par tous les autres nombreux sur tous les nombreux, les équations de Kuhn et schun deviennent :

$$H\psi_i = \left[\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = E_i \psi_i \quad (\text{II.11})$$

II.2.3.3. Les équations de Kuhn et Schun

Dans le cadre de l'approximation de Kuhn-Schun :

$$[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{occ} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II.12})$$

$$[-\Delta + V_{eff}] \varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II.13})$$

$$V_{eff} = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - \sum_I \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_I|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II.14})$$

Le premier terme est connu sous le nom de potentiel de Hartree, le second par la réaction d'alternance et de corrélation, et le second terme de variance est considéré avec la densité indéterminée. Les estimations utilisées doivent être calculées à la forme.

L'ensemble des équations (II.7), (II.8) et (II.9) sont représentés par les équations de Kuhn Schun, qu'ils résolvent de manière cohérente. En effet, à partir d'une densité de test, on obtient un potentiel V_{eff} pour lequel l'équation (II.8) est résolue et une nouvelle densité électronique est obtenue. Le processus continue jusqu'à atteindre la précision souhaitée [10].

II.2.3.4. La fonctionnelle d'échange-corrélation

L'élaboration des équations de **Kuhn** et **Schun** a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$. Ainsi, pour résoudre les équations de **Kuhn** et **Schun**, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.

D'abord, l'échange : En raison de l'antisymétrie de la fonction positive globale associée à l'échange de coordonnées multithread. Il est également similaire au principe de Pauli Aldi, ce qui implique que les deux électrons sont pratiquement inexistantes, étant donné qu'elles sont dans la même position.

Deuxièmes : L'effet de corrélation des mouvements non coliques résulte des nombreuses répulsions entre Coulomb en $1/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|$. Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin.

La troisième : Les fonctions d'onde chromatique sont formulées en termes de particules Indépendant. La correction de l'auto-calcul conduit au calcul correct du nombre de paires de plusieurs, et pour cela, la fonction d'inter corrélation doit être prise en compte. La différence d'énergie cinétique entre le système imaginaire non interactif et le système réel, ainsi que le calcul d'énergie et la possibilité de corrélation sont basés sur la somme des estimations approchées [11].

II.2.3.4.1. Les différents types de fonctionnelle d'échange-corrélation

II.2.3.4.1.1. Approximation de la densité locale (LDA)

La base de la plupart des fonctions est la corrélation de l'approximation d'échange dans l'approximation de densité locale (LDA). L'idée d'un gaz comme la plupart apparaît dans le contenu de ce modèle, dans lequel la majorité des fonctions se déplacent à l'échelle de la distribution positive de la charge de fond. Les paramètres de la couche de corrélation croisée sont déterminés par Hedin et Lundqvist [12]. Et en raison du fait que la densité des nombreux changements, le LDA s'est avéré précis pour les métaux de transition, comme c'est le cas avec le LSDA [13]. Si nous augmentons la rotation dans les équations, l'idée centrale tourne autour de la suggestion que nous pouvons écrire EXC dans le modèle suivant :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho(r)) dr \quad (II.15)$$

Sachant que $\xi_{xc}(\rho(r))$ est l'énergie de réticulation de la particule de gaz la plus homogène, car l'énergie du corps est pondérée, et c'est avec la possibilité de $\rho(r)$ pour le plus, et dans ce contexte, nous pouvons diviser la quantité $\xi_{xc}(\rho(r))$ dans les rôles d'échange et de liaison.

$$\varepsilon_{XC}(\rho(r)) = \varepsilon_X(\rho(r)) + \varepsilon_C(\rho(r)) \quad (II.16)$$

La partie d'échange ξ_X est définie comme l'énergie d'échange du multiple dans le gaz de l'électron régulier, qui a une densité significative dérivée à l'origine de Bloch et Dirac, et cela remonte à la fin des années 1920.

$$\varepsilon_X = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{1/3} \quad (II.17)$$

N'affectez pas cette expression explicite à la partie de corrélation ξ_C .

Comme l'expérience a montré que l'approximation du LDA donnait les deux énergies des atomes et les énergies cohérentes avec une précision comprise entre (10-20) %. Malgré cela, l'approximation du LDA se traduit par des longueurs de liaison des particules et des solides, parfois avec une précision de 2 %.

II.2.3.4.1.2. Méthode de gradient généralisé (GGA)

L'échange d'énergie est la plus grande source d'erreur dans la LDA. En termes de valeur absolue, nous trouvons sa contribution à l'énergie totale plus petite et pour donner le calcul de DFT, avec plus de précision nous avons besoin d'estimations approximatives qui sont meilleures pour la fonction de corrélation croisée, et nous trouvons chez certains auteurs l'idée de déterminer la densité fonctionnelle liée à ses dérivés.

Ceci afin de prendre en compte l'hétérogénéité du système. LDA a été initialement considéré comme le premier concept dans le développement de la série Taylor :

$$E_{xc}^{GAE}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GAE}(\rho(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int C_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{3/4}(\mathbf{r})} d\mathbf{r} + \dots \quad (\text{II.18})$$

Malheureusement, nous trouvons que cette forme fonctionnelle représente une approximation de l'expansion graduelle (GEA ou Gradient Expansion Approximation en anglais). Les résultats semblent être pires que LDA. L'écart de corrélation croisée n'est plus lié par les conditions données par la LDA, et pour apporter des solutions à ces problèmes, la fonction ci-dessus a été modifiée. Pour les obliger à appliquer des conditions aux limites de base, et à partir de là on peut obtenir une approximation de gradient généralisée (GGA ou Generalized Gradient Approximation en anglais) qui est à l'origine du succès de DFT :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho; \nabla\rho] = \int \varepsilon_x^{GGA}(\rho, \nabla\rho) + \varepsilon_c^{GGA}(\rho, \nabla\rho) \quad (\text{II.19})$$

Une attention particulière a été accordée à l'élargissement de cette partie, étant donné que l'échange est le principal problème pour la LDA :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho; \nabla\rho) = \varepsilon_x^{LDA} - \int F(s(\mathbf{r})) \rho^{3/4}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II.20})$$

Bien que : F est fonction du gradient (dimensionnel) de faible densité :

$$s(\mathbf{r}) = \frac{|\vec{\nabla}\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{3/4}(\mathbf{r})} \quad (\text{II.21})$$

Il existe également différentes méthodes pour inclure le gradient de densité [14-15].

II.2.3.5. Résolution numérique des équations de Kohn-Schun

Les équations de Kohn-Schun sont considérées ensemble d'équations mono-électroniques de Schrödinger peuvent être résolues numériquement dans un processus itératif, et pour cela auto-cohérent (contraste de la figure 01). On initialise le cycle auto-cohérent par une valeur de densité arbitraire de départ ρ_{init} permettant de calculer les différentes fonctionnelles de densité. Ceci permet de trouver la valeur du potentiel effectif V_{eff} à l'aide de l'équation (II.23). On résout ensuite le système d'équations mono électronique (II.22).

$$\hat{h}Ks(\vec{r} \rightarrow i) \phi_i(\vec{r}) = [-1/2\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r} \rightarrow i)]\phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.22})$$

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.23})$$

Les solutions (ϕ_i) conduisent à obtenir une nouvelle valeur pour la densité ρ_{KS} . Pour rejouer répéter le cycle de traitement jusqu'à convergence des différences quantités calculées [16].

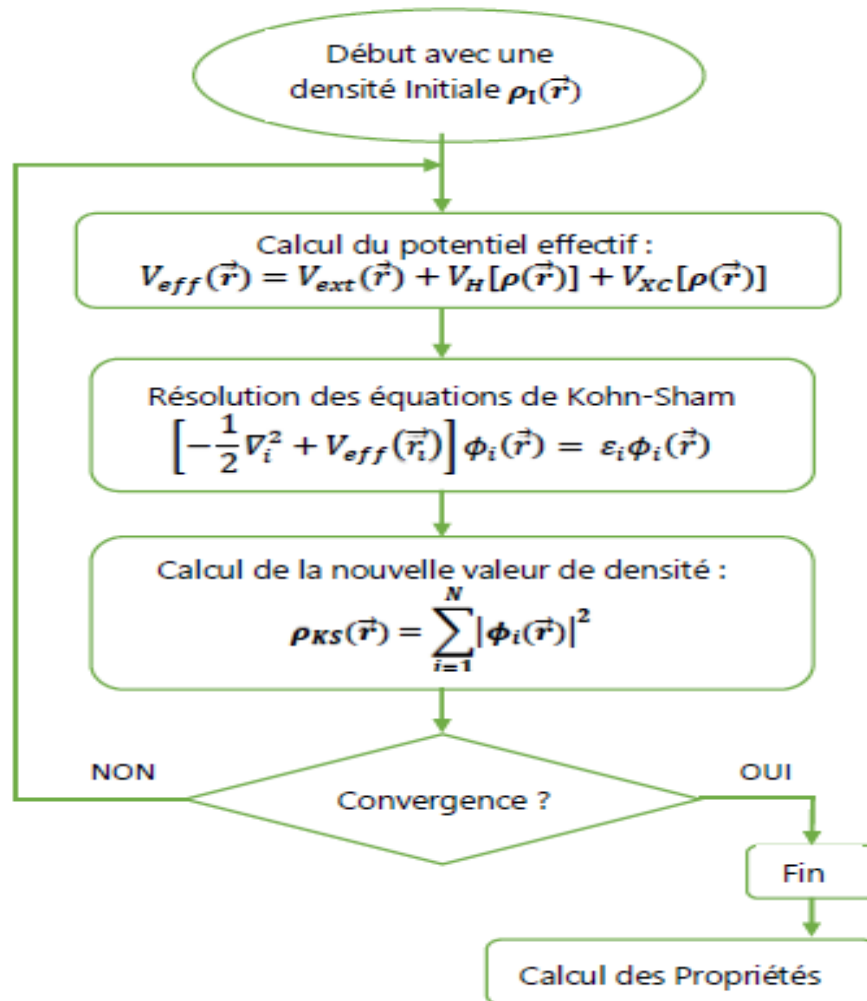


Figure. II.1. Schéma décrivant le processus itératif (SCF) pour la résolution des équations de Kohn – Schun.

II.2.4. L'approche de l'onde plane

En utilisant une base d'onde plane distincte, nous pouvons représenter la fonction d'onde à chaque point k . Pour mieux définir la fonction d'onde en principe, nous avons besoin d'un très grand nombre d'ondes planes. Cependant, les transactions $C_i, k + G$ Pour ondes planes à faible énergie cinétique $\hbar^2/2m |k^\vec{r} + G|^2$, et cette dernière joue un rôle plus important que les ondes associées aux ondes planes à forte énergie cinétique [17]. Pour cette raison, la base d'onde plane peut s'appuyer sur des ondes planes qui ont une énergie cinétique inférieure à la valeur critique de « l'énergie de coupure ». Nous pouvons réduire le taux d'erreur lors du calcul de l'énergie totale résultant de la détermination de la base de l'onde plane en augmentant la valeur de l'énergie critique. Deux problèmes fondamentaux découlent de la représentation de la fonction positive dans une base d'onde plane.

D'abord, Le calcul est plus coûteux avec la taille des atomes plus élevée.

Deuxièmes, Les orbitales de Kohn-Shun doivent être perpendiculaires les unes aux autres.

Il y a une forte augmentation de l'énergie cinétique maximale. Ce concept comprend, certains éléments du tableau périodique peuvent être représentés avec une bonne efficacité, tandis que les éléments lourds ou les métaux de transition nécessitent des ressources de calcul très importantes.

En utilisant l'approximation du noyau gelé, nous pouvons éviter le premier problème, mais pour le second, nous pouvons le réduire en utilisant la méthode des fausses probabilités.

II.3. Théorème de Bloch

La théorie de Felix Bloch de 1929 [18] implique l'utilisation des propriétés de symétrie d'un système cristallin solide, sur les calculs des fonctions positives, l'onde de Bloch est la fonction positive des hypertonicités dans un réseau périodique.

La force effective agissant sur les électrons dans le système périodique d'un réseau cristallin a la périodicité du réseau.

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{eff}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (\text{II.24})$$

Voilà donc \mathbf{R} est le vecteur de traduction pour le réseau direct :

$$\vec{R} = \sum_i^3 n_i \vec{a}_i \quad (\text{II.25})$$

Comme les \vec{a}_i sont les trois vecteurs qui définissent la cellule primaire et les n_i sont les entiers rationnels.

Le théorème de Bloch [18] stipule que nous pouvons écrire chaque fonction d'onde comme le produit d'une onde plane, $\exp(i\vec{k}\vec{r})$ et c'est dans le solide périodique et d'une fonction $U_{n,\vec{k}}$ Avec la fréquence du réseau cristallin :

$$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = U_{n,\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (\text{II.26})$$

Où \vec{k} est le vecteur d'onde de la première zone de Brillouin.

En utilisant une transformée de Fourier basée sur une onde plane vers les vecteurs d'onde du réseau réciproque \vec{G} , vous pouvez analyser la fonction d'onde du réseau réciproque $U_{n,\vec{k}}$

$$U_n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{n,\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (\text{II.27})$$

Pour que \vec{G} est le vecteur d'onde soit d'espace réciproque.

On peut alors formuler la $\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ fonction d'onde comme la somme des ondes planes.

$$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{n,(\vec{G}+\vec{k})} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} \quad (\text{II.28})$$

Avec cette équation, seules les transactions anonymes doivent être définies. $c_{n,(\vec{G}+\vec{k})}$

Ainsi, le théorème de Bloch aboutit au problème de la résolution d'un nombre fini d'équations électroniques uniques pour un nombre infini de points qui ont été transformés du problème de la résolution d'un nombre infini d'équations électroniques uniques en k dans un volume limité (zone Brillouin). Afin d'atteindre une perfection optimale, des méthodes d'échantillonnage ponctuelles séparées sont mises en œuvre k [19] (Un exemple est l'échantillonnage Monkhorst).

II.3.1.L'échantillonnage de la Zone de Brillouin (ZB)

La prévalence du nombre de vecteurs dans la région de Brillouin est très importante à l'avance Cela correspond au nombre de cellules cristallines de l'ordre du nombre d'Avogadro. Il en résulte que formellement le nombre d'états propres de l'Hamiltonien est infiniment grand.

Pour pratiquer l'intégration dans la région de Brillouin de nombreuses approches ont été proposées comme les méthodes Chadi et Cohen [20], Jonopoulos et Cohen [21], Evaristov et Smernov [22] ou Monkhorst et pack. [23] C'est la méthode que nous utilisons dans nos calculs. Cette méthode comprend l'échantillonnage dans les trois directions de l'espace de la zone de Brillouin. Comme l'utilisation de l'échantillonnage $n_1 \times n_2 \times n_3$. À l'origine, échantillonné deux fois l'espace réciproque est précis étant donné que la cellule dans l'espace réel, il est deux fois plus grand.

L'augmentation du nombre de points $N \sim k$ est la même avec une opération linéaire au moment du calcul, et la hauteur de la cellule qui est l'opération de commande N3 est l'opposé.

II.3.2. L'énergie de coupure

L'équation (II.28) suivante :

$$E_{\text{total}}[n] = \frac{1}{N_k} \sum_{k,i} w_{k,i} \left\{ \sum_{m,m'} c_{i,m}^*(\mathbf{k}) \left[\frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{K}_m|^2 \delta_{m,m'} + V_{\text{ext}}(\mathbf{K}_m, \mathbf{K}_{m'}) \right] c_{i,m'}(\mathbf{k}) \right\} \quad (\text{II.29})$$

$$+ \sum_{\mathbf{G}} \epsilon_{\text{xc}}(\mathbf{G}) n^*(\mathbf{G}) + \frac{1}{2} 4\pi e^2 \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{|n(\mathbf{G})|^2}{G^2} + \gamma_{\text{Ewald}} + \left(\sum_{\kappa} \alpha^{\kappa} \right) \frac{N_e}{\Omega},$$

Consiste à ajouter, dans '0, 1... Oc Ce qui va en quelque sorte trier le nombre d'ondes planes. Il est donc essentiel de définir un m_{max} permettant de réaliser la somme numériquement. Le code Abinit définit une énergie de coupure basée sur l'énergie cinétique qui contrôlera le nombre d'ondes planes à un point k , donnée par :

$$E_{\text{coupure}} = \hbar^2/2m |G_{\text{max}}|^2 \quad (\text{II.30})$$

Et c'est ce que contient cette condition qui est la base des ondes planes, la qualité du calcul repose en grande partie sur cette énergie fracturée. Comme le calcul, la convergence est meilleure lorsque plus d'énergie des gros morceaux [24].

II.4. Approche de pseudo-potentiel

Les pseudo-potentiels (PPs) permettent simplement de réduire le nombre d'électrons pris en compte dans la densité électronique totale afin d'alléger et ainsi faciliter le calcul. Cela est possible grâce à la nature des orbitales électroniques autour du noyau atomique.

Les électrons des cœurs, qui sont sur des orbites très concentrées autour du noyau, ne participent pas à la chimie du système en raison de la dépendance des liaisons chimiques aux orbitales qui se chevauchent dispositifs qui conduisent à la collecte d'électrons. Ce sont des électrons réservés pour la parité, qui est sa distribution dans l'espace qui sera prise en compte dans la fonction $\rho(r)$. Au-delà du rayon de coupe spécifié pour chaque atome.

D'une part, cette approximation a fait ses preuves et est largement utilisée de nos jours pour la mise en œuvre de calculs DFT. Cela concerne les minéraux, les fausses probabilités des

vagues. Il a également été démontré que les aéronefs modélisent ce type de système. Une approximation du potentiel parasite résulte du fait de considérer comme des électrons valence interagissent avec la tension produite par le noyau et les électrons du cœur. Tel qu'il est lors de la construction le faux potentiel au rayon de coupe est la région centrale, qui contient plus ou moins d'électrons, est déterminée [25].

On retrouve de nombreuses formes de fausses possibilités qui ne sont pas les mêmes dans la mémorisation Conservation. Vanderbilt [26] a postulé que la première génération de fausses capacités Ultra-doux (Ultra-soft), ce faux potentiel est connu sous le nom de USPP. L'une de ses caractéristiques les plus importantes est que

Convergence beaucoup plus rapide avec un certain nombre d'ondes planes inférieures par rapport à celles dont les normes sont préservées.

À un autre moment, Bloch [27] a donné une méthode pour PAW (Projector Augmented Wave) qui permet également fausses capacités super douces pour lesquelles il utilise la grille pour recréer la densité autour de chaque atome radial. Parce que nous pouvons et malgré les fausses capacités de l'USPP pour l'obtenir avec une excellente efficacité, le pseudo-potentiel PAW est particulièrement plus efficace systèmes magnétiques [28]. Cette efficacité accrue est due au fait que le travail l'onde de valence reconfigurée au moyen du pseudo potentiel PAW min.

II.5. Code de CASTEP

II.5.1. Introduction

CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) [29] est défini comme un programme à utiliser la Théorie de la densité fonctionnelle, car ce symbole fournit des concepts sur les énergies Agrégats, forces et pressions appliqués aux spectres optiques, en plus de ce calcul Géométrie optimale, système atomique, structures de gamme, nous pouvons également faire des simulations de dynamique moléculaire (MD). Ce programme a été initialement élargi par le professeur M.C Payne [30], et dans Fortran 90, il a été reformulé à travers un groupe.

Les membres de CASTEP ont été développés et offerts par Accelrys. Le programme CASTEP se concentre sur la mécanique quantique, ses utilisations les plus importantes Calcul de l'énergie de l'état fondamental.

Cela nous permet de faire les calculs en appliquant la technique de la tension et des ondes parasites Aéronefs (PP-PW) dans le domaine de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). En

rendant compte des premiers principes de la mécanique quantique pour illustrer caractéristiques des cristaux et des surfaces dans des matériaux tels que les zéolites, les minerais et les minéraux, Céramiques et semi-conducteurs.

Les pseudo-potentiels et d'ondes planes (PP-PW) est la technique utilisée par CASTEP pour la résolution de l'équation Kohn-Schan, en utilisant l'approximation de densité locale (LDA ; Local Density Approximation) [31] et l'approximation généralisée de gradient (GGA ;Generalized Gradient Approximation) [32, 33, 34] pour la description de la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation.

Ce code sert à simuler l'énergie totale par l'utilisation de l'intégration spéciale des k points dans la première zone de Brillouin avec une base d'ondes planes pour l'expansion des fonctions d'ondes. La tâche d'optimisation de la géométrie avec CASTEP nous permet de raffiner la géométrie d'une structure pour obtenir une structure ou un polymorphe stable. Ceci est fait en exécutant un processus itératif dans lequel les coordonnées des atomes et les paramètres de cellules sont ajustées de sorte que toute l'énergie de la structure soit réduite au minimum.

II.5.2. Technique SCF de minimisation électronique dans CASTEP

Deux algorithmes sécurisés (auto-concordance de champ) ont été implémentés dans le code CASTEP, à savoir la densité mélange (DM) [35] et EDFT [36], afin de déterminer l'état fondamental électronique des systèmes étudiés. Comme nous constatons que l'algorithme DM n'est pas variable, bien qu'il soit généralement plus rapide, et en tant que tel, il peut être sujet à une instabilité convergence.

L'algorithme EDFT surtout en présence de bandes vides est généralement plus lent et vibratoire. La miniaturisation se fait dans l'algorithme DM, la somme des valeurs propres électroniques dans le potentiel constant ainsi que la miniaturisation mélangée à la densité initiale. Quatre méthodes de mélange prennent en charge la castep : Puay (mélange de pulay) avec un ordre croissant de ténacité et de mélange linéaire. Mélange Kerker (mélange Kerker) Mélange Broyden (mélange broyden) Pour réduire les valeurs propres, une approche basée sur le gradient conjugué est utilisée.

Nous utilisons un ensemble d'ondes de base pour afficher les fonctions d'onde électronique où les coefficients d'expansion différent pour la diminution globale de l'énergie. Et en utilisant la méthode à grande échelle qui nous donne la mise à jour simultanée de toutes les fonctions d'onde, nous effectuons cette miniaturisation.

La durabilité des systèmes métalliques, en particulier pour les surfaces métalliques, est la principale caractéristique de la méthode de mélange de densité, qui est la méthode de retrait dimensionnel des cellules allongées, et est la configuration typique pour les calculs super-cellulaires sur les surfaces.

II.6. Le matériel studio biovia

Biovia Software Hardware Studio a été utilisé pour créer un mélange de deux déterminants. Il s'agit également d'un programme de recherche en chimie computationnelle, en dynamique moléculaire et en mécanique quantique en tant que programme de simulation et de modélisation de matériaux. Matériel Studio est un studio de modélisation et de simulation complet qui a été utilisé dans des domaines de recherche avancés, tels que la céramique, les cristaux, les nanotubes, les polymères et autres [37].

Références

- [1] <http://www.tangentex.com/Schrodinger.htm> .
- [2] M. Born and R. Oppenheimer, (1927). Ann. Phys. (Leipzig), 84, 457.
- [3] D. R. Hartree, (1928). Proc. Cambridge. Philos. Soc, 24 ,89.
- [4] S. Cottenier, (2013). Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction, (2nd edition).
- [5] P. Hohenberg et W. Kuhn, (1964). Phys. Rev. 1 36, B864.
- [6] W. Kuhn et L.J Schun, (1965). Phys. Rev. 140, A1113.
- [7] L.H. Thomas, (1927). Proc. Camb. Phil. Soc. 23 ,542.
- [8] E. Fermi, Rend, (1927). Accad. Naz. Lincei 6 ,602.
- [9] E. Fermi, Z, (1928). Phys. 48 ,73.
- [10] S. Saada, Etude ab-initio des propriétés physiques des composés binaires et ternaires à base de Scandium, Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat en physique, Université Mohamed Khider – Biskra.
- [11] D.E. Kerroum, (2018). Etude des propriétés physiques des chalcopyrites ABC_2 ($A = Zn, Cd$; $B = Ge, Si$; $C = P, As$), Thèse En vue de l'obtention du diplôme de Doctorat en Sciences, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf.
- [12] L. Hedin and B.I. Lundqvist, (1971). J. Phys. C 4, 2064.
- [13] Y.Mokrousov, G. Bihlmayer, S.Blugel and S.Heinze, (2007). Phys. Rev.B 75, 104413.
- [14] G. B. Bachelet, D. R. Haman & M. Schlüter, (1982). Phys. Rev. B 26, 4199.
- [15] R.A.Morrow and K.R.Brownstien, (1984) .phys.rev, B30, 678.
- [16] D. Benbella, (2019).Modélisation des propriétés structurales, électroniques et Magnétiques des doubles pérovskites type A_2MnXO_6 , Thèse En vue de l'obtention du diplôme de Doctorat en sciences, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem.
- [17] A. Zaoui and F. Elhadj Hassan, (2006). J. Phys, Condens-Matter. 18, 3647.

- [18] F. Bloch. Z, (1929). Phys, 59, 208.
- [19] H.J. Monkhorst and D.J. Parck, (1976). Phys. Rev. B., 49 ,16223–16233.
- [20] D. J. Chadi et M. L. Cohen, (1973). Phys. Rev. B 8 5747.
- [21] J. D. Joannopoulos et M. L. Cohen, J, (1973). Phys. C 6 ,1572.
- [22]R. A. Evarestov et V. P. Smirnov, (1983). Phys. StatusSolidi 119, 9.
- [23] H. J. Monkhorst et J. D. Pack, (1976). Phys. Rev. B 13 ,5188.
- [24] J. F.Chabot, (Juin, 2005).Applications de la théorie de la fonctionnelle de la densité matériaux hybrides organiques-inorganiques, puits quantiques et fullerènes, Mémoire présenté à la faculté des études supérieures en vue de l'obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc.) en Physique, Université de Montréal.
- [25] A. Mahmodi, (2016). L'évolution des propriétés optiques et électroniques en fonction du dopage des oxydes des métaux de transition utilisés comme matériaux intelligents, Thèse présenté pour l'obtention du diplôme de Doctorat en sciences, Université Abou-bekrBelkaid – Tlemcen.
- [26] P. E. Blöchl, O. Jepsen, O. K. Anderson, (1994). Phys. Rev. B 49, 16223-16233.
- [27] D. Vanderbilt, (1990). Phys. Rev. B 41, 7892-7895.
- [28] P. E. Blöchl, (1994). Phys. Rev. B 50, 17953-17979.
- [29] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard; P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne, (2002). First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code, J. Phys. Condens. Matter, 14, 2717-2743.
- [30] M. C. Payne, M. C. Teter, M. P. Allan, D. C. Arias, T. A. Joannopoulos, J. D, (1992). Iterative Minimization Techniques for Ab Initio Total Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients, Rev. Mod. Phys, 64, 1045-1097.
- [31] D. M. Ceperley, B. J. Alder, (1980). Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, Phys. Rev. Lett., 45 ,566-569.
- [32] J. P. Perdew, Y. Wang, (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, Phys. Rev., B 45 ,13244-13249.

- [33] I.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, (1996). Phys. Rev. Lett. 77- 3865.
- [34] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, (1992). Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, Phys. Rev. B, 46, 6671-6687.
- [35] G.kresse, j. furthmuller, (1996) .Phys. Rev. B, 54, 11169.
- [36] N. marzari, d. Vanderbilt, m.c Payne, (1997). Phys. Rev. Leet. 79, 1337.
- [37] S. Pradhan. Bikash Samantaray, (2020). Indian Journal of Natural Sciences 10, 20339-20345.

Chapitre III :

Partie expérimentale

III.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la synthèse par voie « citrate » des poudres de composition générale $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ (avec $x = 0$ ou 0.5), ainsi qu'à la caractérisation ; structurale et microstructurale de ces poudres par DRX et par des analyses théoriques par le logiciel CASTEP. Il est à noter que la méthode citrate a été choisie pour ses avantages d'élaborer des poudres de taille très fine, de bonne homogénéité et, de bonne surface spécifique[1].

- La première partie de ce chapitre est consacrée à la synthèse des poudres de CaFeO_3 et $\text{CaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ notées respectivement CFO et CFO5.
- La seconde partie, décrit une seule technique de caractérisation tels que :
L'analyse par diffraction des rayons X (DRX), afin de déterminer la pureté des composés synthétisés ainsi que leurs propriétés structurales.

Une brève description des méthodes de caractérisation est décrite à la fin de ce manuscrit.

III.2. Synthèse des poudres d'oxydes

III.2.1. Produits de départ

Les produits de départ nécessaires pour la synthèse des poudres céramiques, sont des produits commerciaux obtenus différents impuretés qui varient selon la marque. Ceci influe de façon directe sur la pureté des poudres.

Les matériaux Nitrates de Calcium tétrahydraté, Nitrates de Fer nonahydrate et Nitrates de Cobalt hexahydraté de formules chimiques : $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ et $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ respectivement. L'Acide Citrique est utilisé comme agent de complexation des cations préalablement introduits. La pureté et la marque des produits utilisés sont représentées dans le tableau (III.1).

Tableau. III.1. Matériaux de départ.

	Marque	Masse molaire	Pureté
Ca(NO₃)₂.4H₂O	Biochemchemopharma	236.15 g/mol	99.99%
Fe(NO₃)₃.9H₂O	Biochemchemopharma	404 g/mol	≥98%
Co(NO₃)₂.6H₂O	Biochemchemopharma	291.03g/mol	99.994%
Acidecitrique: C₆H₈O₇.H₂O	Biochemchemopharma	192.2g/mol	99%

III.2.2. Méthode de synthèse

Il existe plusieurs méthodes de synthèse dont l'objectif est d'optimiser les conditions conduisant à la formation de matériaux de bonne qualité :

- * Voie solide : méthode classique appelé solide-solide.
- * Voie liquide : Co-précipitation des hydroxydes.
- * Deux méthodes font intervenir la "chélation des cations" :
 - Voie nitrate - citrate.
 - Voie sol-gel (exemple gel polyacrylamide).

Dans la suite de ce chapitre, nous nous focaliserons sur la méthode utilisée dans ce travail « Méthode citrate ».

III.2.2.1. Méthode nitrate-citrate

La méthode citrate est une méthode qui consiste à stabiliser les cations sous forme de complexes. Les complexes formés sont des "chélates". Les agents chélatants les plus couramment utilisés sont les acides carboxyliques comme par exemple l'acide citrique. Le ligand déplace certaines molécules de la sphère de coordination du métal pur pour établir des liaisons de

coordinations beaucoup plus stables [1]. Pour une solution de nitrate, l'acide citrique se comporte comme un réducteur vis-à-vis des ions nitrate qui constituent la source d'oxydant, le produit obtenu après le départ du solvant est un produit visqueux. Sa viscosité élevée empêche sa précipitation, quand elle augmente, des bulles se forment et la masse gonfle et l'on observe la formation d'une mousse rigide qui constitue un précurseur d'aspect vitreux. Cette étape est suivie d'un phénomène d'auto-combustion du précurseur accompagné d'un dégagement important de chaleur, ce qui conduit à la formation d'une meringue bien aérée. Celle-ci doit être bien broyée puis soumise à une température suffisante pour évacuer les matières organiques et les nitrates résiduels, puis vers 950 °C pour obtenir la phase pure, dans un creuset en platine. Comme exemple, C. Lalanne [2] a pu synthétiser la phase $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4\pm\delta}$, par cette méthode en utilisant Nd_2O_3 et NiO comme produits de départ (1.1 mole d'acide citrique pour 1 mole de cations présents en solution). La température de recuit utilisée est de 950 °C pendant 5 heures et le phénomène d'auto combustion s'effectue à 174 °C correspondant à la température de décomposition de l'acide citrique.

La méthode utilisée dans notre travail est la méthode décrite par Pechini [3], tout en modifiant quelques paramètres en vue de l'obtention de matériaux dont les propriétés électrochimiques sont optimales. La figure (III.1) montre le schéma typique de synthèse que nous avons adopté lors de notre travail. Les nitrates de calcium et de fer et de cobalt sont préalablement dissouts dans l'eau avec les quantités adéquates.

Ensuite, l'acide citrique, utilisé comme un agent complexant, est ajouté sur le mélange des cations précédents (Ca^{2+} , Fe^{3+} et Co^{2+}) sous une température située entre 70 et 80 °C et sous une agitation moyenne. Nous obtenons une solution homogène, qui après un certain temps, qui après un certain temps devient de plus en plus visqueuse (sous forme d'un gel) et qui sera séchée sous 120 °C. Enfin, un programme de recuit est effectué pour obtenir la poudre finale.

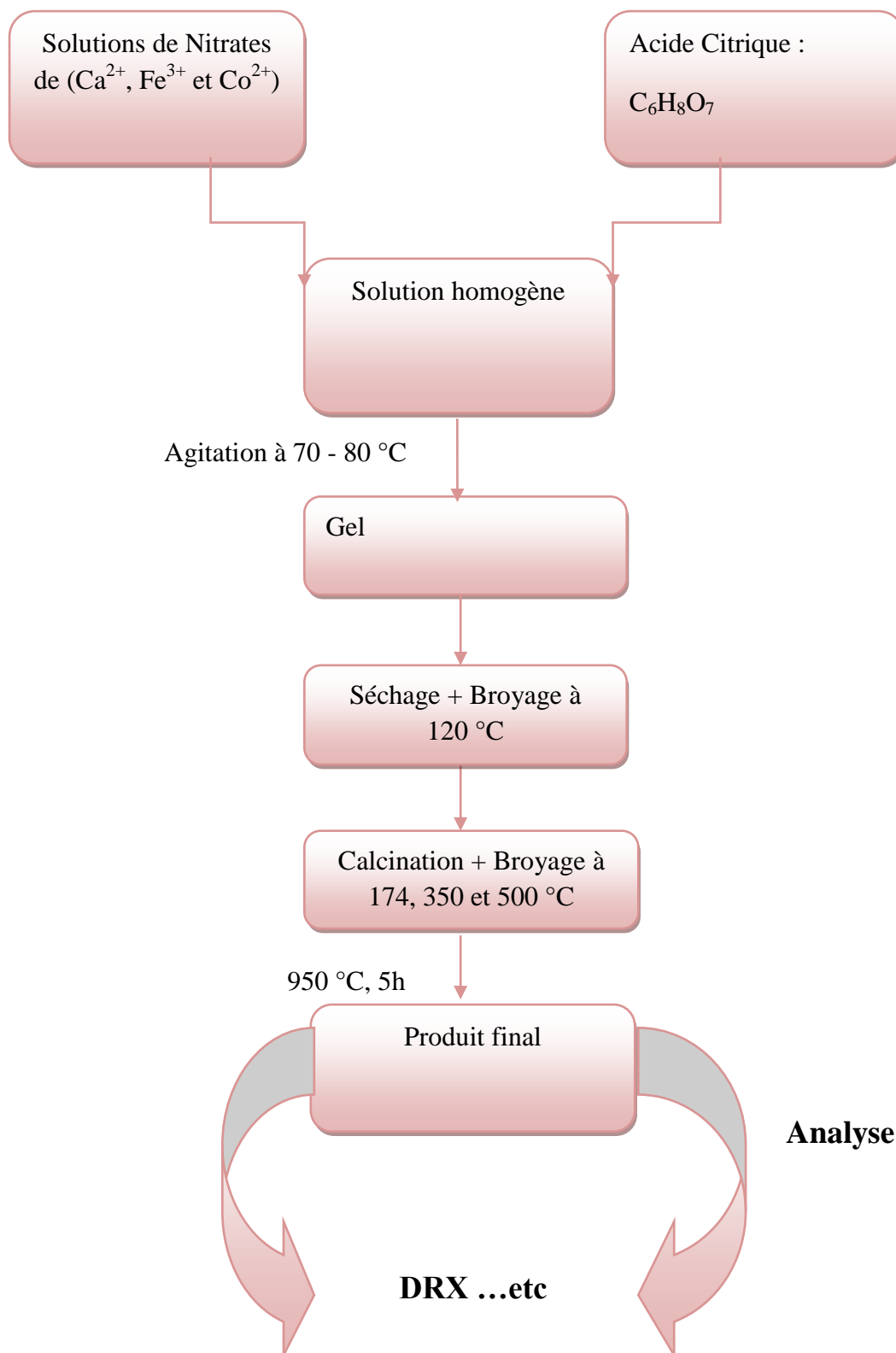


Figure. III.1. Différentes étapes de la synthèse des poudres de produit final selon la méthode citrate.

Les différents oxydes obtenus obéissent à la formule générale $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ (avec $x = 0$ ou 0.5). Les différents matériaux de cathode synthétisés seront symbolisés et représentés dans le tableau (III.2).

Tableau. III. 2. Symboles des différents composés utilisés.

Composé	Symbole
CaFeO_3	CFO
$\text{CaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$	CFO5

III.3. Techniques de Caractérisation

III.3.1. Gap direct et gap indirect

Dans le cas d'un cristal semi-conducteur, on trouve la bande de valence maximum et minimum de la bande de conduction est caractérisée par la puissance E et le vecteur k -wave (s). Pour ce qui est d'espace réciproque, si ce maximum et ce minimum correspondent à la même valeur k (s) : Nous sommes Il dit qu'un semi-conducteur est une lacune directe. Inversement, si ce maximum et ce minimum correspondent aux valeurs k (s) différent : Nous disons qu'un semi-conducteur a un écart indirect ; C'est le cas du silicium et du germanium.

Cette différence entre les matériaux semi-conducteurs à gap direct ou indirect est importante, Surtout pour les applications photoélectriques qui incluent les deux électrons et photons. En fait, il est nécessaire de conserver l'énergie (relation scalaire) et la quantité de mouvement (relation vectorielle) lors de la transition électronique de BV à BC ou lors de la recombinaison. Trou d'électrons. Un transfert de puissance minimal peut se produire entre ces deux bandes sans substitution vecteur d'onde dans un semi-conducteur à gap direct, permettant l'absorption et l'émission Beaucoup plus efficace que dans les matériaux à écart indirect [4].

III.3.2. La diffractométrie de rayons X (DRX)

Cette méthode de caractérisation permet de mettre en évidence des informations sur la structure cristalline des matériaux (par exemple leur texture et leur degré de cristallinité) [5]. Avec l'aide de cette technologie, on peut obtenir des informations structurales (Symétrie

crystalline, paramètres du réseau, distribution des atomes dans le réseau élémentaire), synthétique (dimensions des cristaux, tensions internes d'un réseau) et composition (qualitative et quantitative, en comparant la position et la sévérité des lignes la diffraction a été obtenue). Pour un échantillon sous forme de poudre, nous considérons A. Trop de cristaux avec des orientations aléatoires. Statut la diffraction est obtenue si certains cristaux ont une direction comme le rayon incident de rayons X illumine un jeu de plans (hkl) sous un angle d'incidence θ satisfaisant l'équation de Bragg, ce qui produit une réflexion de Bragg représenté dans la figure (III.2).

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = \lambda \quad (\text{Equa .1})$$

Avec d_{hkl} est la distance entre deux niveaux atomiques successifs {hkl}, θ est un angle Bragg [6].

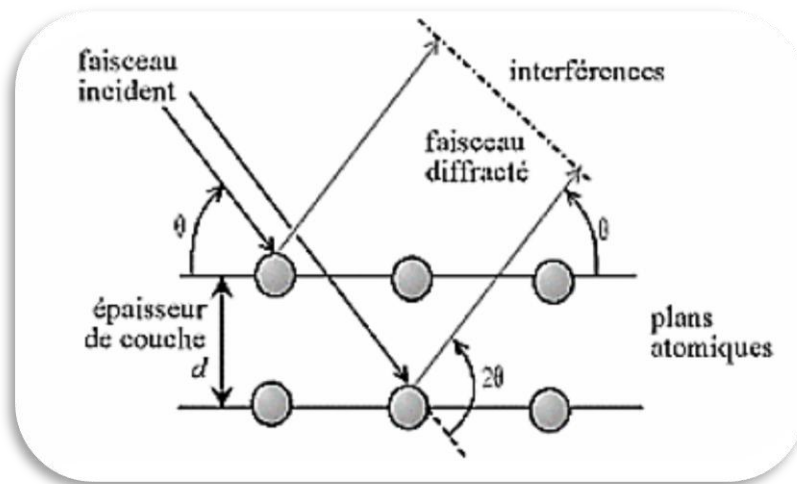


Figure. III.2. Principe de la loi de Bragg [7].

III.3.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La Microscopie Electronique à Balayage est fondée sur les interactions électrons-matière. Elle permet l'obtention d'images de hautes résolutions de la surface de l'échantillon avec des profondeurs de champs supérieures à la microscopie optique.

Les principaux éléments composant un Microscopie Electronique à Balayage sont : une source d'électrons (canon) et un dispositif de haute tension, une colonne maintenue sous un vide secondaire, un ensemble de lentilles électroniques permettant l'obtention d'un fin faisceau, une platine permettant d'installer les échantillons, un détecteur d'électrons couplé à un amplificateur de signal et enfin un système de visualisation des images. Le fonctionnement du MEB est présenté dans la figure (III.3) [8].

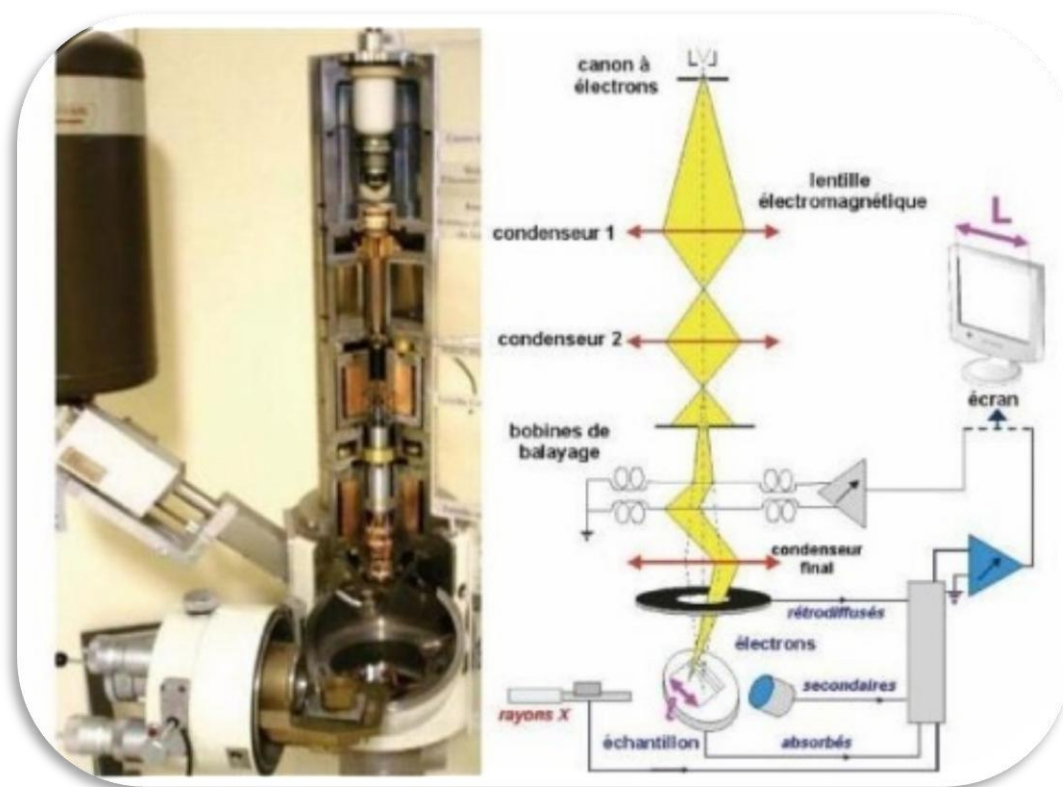


Figure. III.3. Photo de la coupe d'un MEB et schéma de fonctionnement associé, d'après [9].

III.3.4. La densité optique

L'absorption optique est due à l'exciton (paire électron-trou liés) et ce dans certains semi-conducteurs. Mais, si le rayon de Bohr effectif d'un exciton est supérieur à la taille de la particule, alors l'exciton confiné (confinement quantique) à la particule, et son énergie augmente. D'un point de vue pratique, cela se traduit par un changement à la fois de l'assimilation et de l'émission vers des énergies plus élevées lorsque la taille des particules diminue [10].

Le confinement quantique entraîne un déplacement du seuil d'absorption vers hautes énergies. Ce décalage devient d'autant plus important que la taille des cristaux diminue. Parfois, nous pouvons le faire en remarquant le changement de couleur Cristaux [11]. Idéalement, la transition exceptionnelle se traduit dans le spectre par un pic très fin où tous les cristaux ont la même taille. Donc la forme du sommet est le reflet distribution des tailles [12]. La zone de résonance montre une épaulement dans l'état de la distribution à grand volume (superposition de pics correspondant à la différence tailles).

Références

- [1] P. Coutry, H. Ajot, C. Marcilly and B. Delmon, 1973, Powder Technol, vol. 7, p. 21.
- [2] C. Lalanne, (2005). Thèse doctorale de l'université de Bordeaux 1, France.
- [3] Pechini, July 11 (1967).US Patent 3, 330,697.
- [4] R.Boulkroune, (2008). Élaboration et caractérisation de films de polystyrène dopés par des nanocristaux du semi-conducteur ZnS,Mémoire présenté pour obtenir le diplôme de Magister en Physique , Université Mentouri Constantine.
- [5] K. J. Murata, M. B. Norman, (1976). American Journal of Science, vol. 276, pp. 112- 1130.
- [6] I. Chadli, (2017). Synthèse et caractérisation des sels précurseurs Par la méthode sol gel, Thèse pour le diplôme de Doctorate en Sciences, Université Mohamed Khider-Biskra.
- [7] [En ligne]. Available : <http://urlz.fr/1UPj>. [Accès le 06 05 2015].
- [8]J. Marteau, (2013). Caractérisation multi-échelle et analyse par essai d'indentation instrumentée de matériaux à gradient générés par procédés mécaniques et thermochimiques de traitement de surface, Thèse présentée pour l'obtention du grade de Docteur de l'UTC, Université Technologique de Compiègne Ecole Doctorale.
- [9] F.Brisset, L. Repoux, J. Ruste, F. Grillon, & F. Robaut, (2008). Scanning electronmicroscopies and micro-analyses ; Microscopie electronique a balayage et microanalyses.
- [10]B. Harieche, (2006). Etude des propriétés optiques des nano cristaux du semi-conducteur CdS dispersés dans des films minces du polymère polystyrène et de la silice SiO₂, Mémoire présentée pour obtenir lediplôme de magister en physiqueoption cristalographique, Université Mentouri– Constantine.
- [11] G. Ledoux, (1999). Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Lyon.
- [12] S. Carayon, (2005). Thèse de doctorat Université Joseph Fourier Grenoble I.

Chapitre IV :

Résultats et discussions

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les détails des résultats des calculs et des expérimentaux que nous avons effectués concernant les propriétés optoélectroniques et structurales des matériaux CFO et CFO5 cristallisés dans un system orthorhombique avec un groupe d'espace Pmma possédant les formes représentées dans la figure (IV. 1. a et b) respectivement.

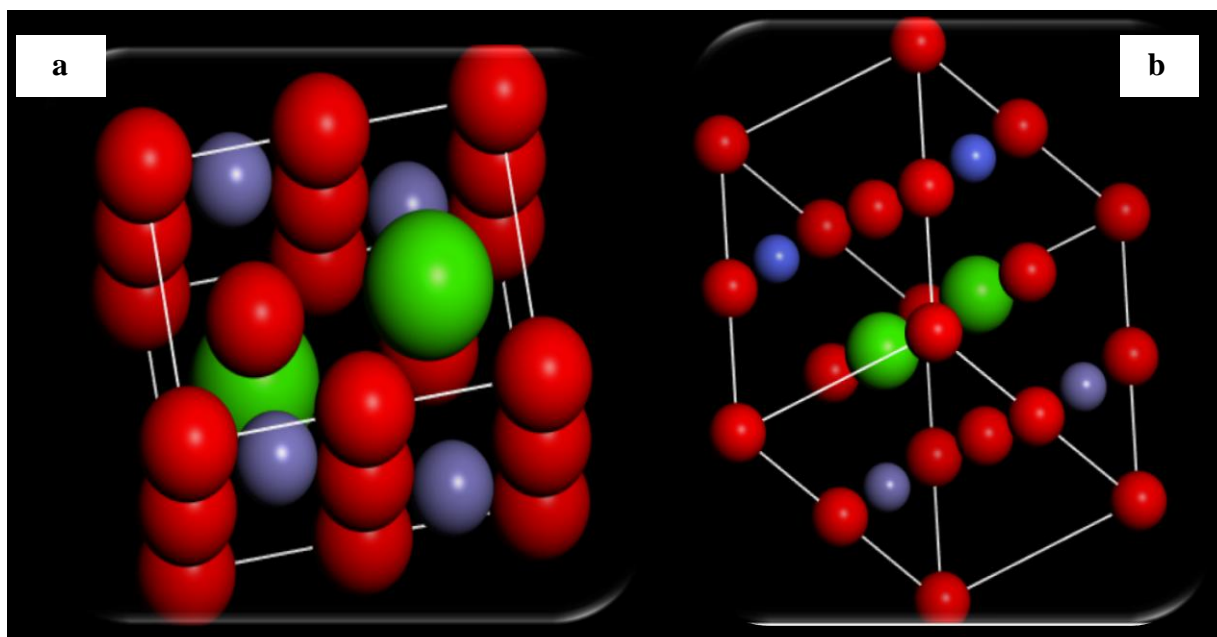


Figure. IV. 1. Structure cristalline des oxydes : a.CFO et b. CFO5.

L'affinement des paramètres de maille exploités par le logiciel « Matériel Studio » des deux matériaux a été représenté sur le tableau 1.

Tableau. IV.1. Paramètres de maille de CFO et CFO5.

	a (Å°)	b (Å°)	c (Å°)	$\alpha = \beta = \gamma$	V (Å°) ³
CFO	5.434047	5.428781	3.856983	90°	113.78
CFO5	5.428781	5.42351	3.856982	90°	113.56

Il a été remarqué que le dopage par le cobalt conduit à une diminution importante dans les paramètres a, b et c probablement dû à l'insertion du cobalt dans le réseau cristallin.

Pour mieux comprendre et bien étudier les propriétés cristallographiques, physico-chimiques et électriques, des études théoriques par le même logiciel en utilisant le code CASTEP ont été réalisées.

VI.2. Densité d'états

La meilleure méthode pour l'analyse des résultats est de constituer des courbes de densité d'états électroniques totale (TDOS, Total Density of States) ou de densité d'états électroniques partielle (PDOS, Partial density of states).

Pour avoir une idée sur l'origine des bandes énergétiques nous avons calculé la densité d'états totale et partielle des composés CFO et CFO5 (Figure (IV.2) et Figure (IV. 3)).

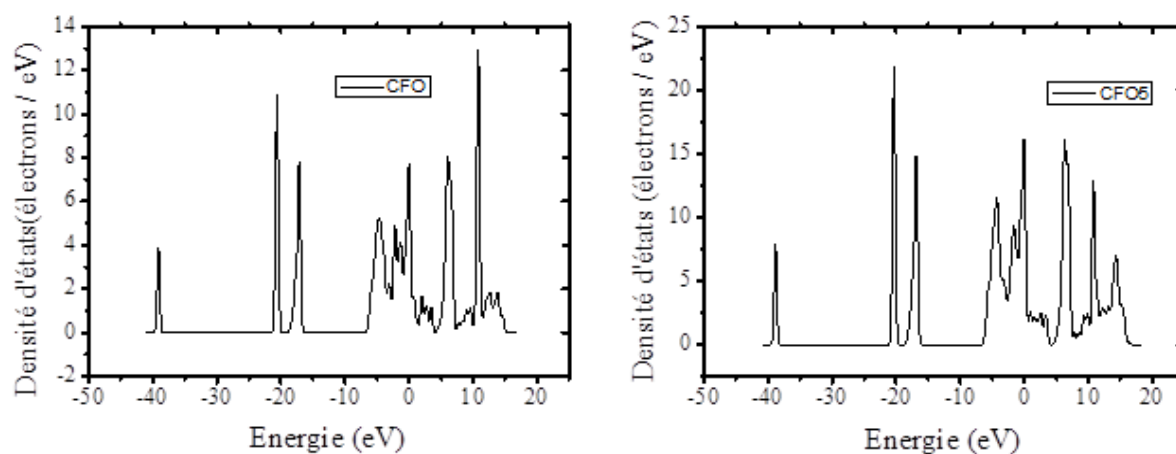


Figure. IV. 2. Densités d'états électroniques totales de CFO et CFO5 (TDOS).

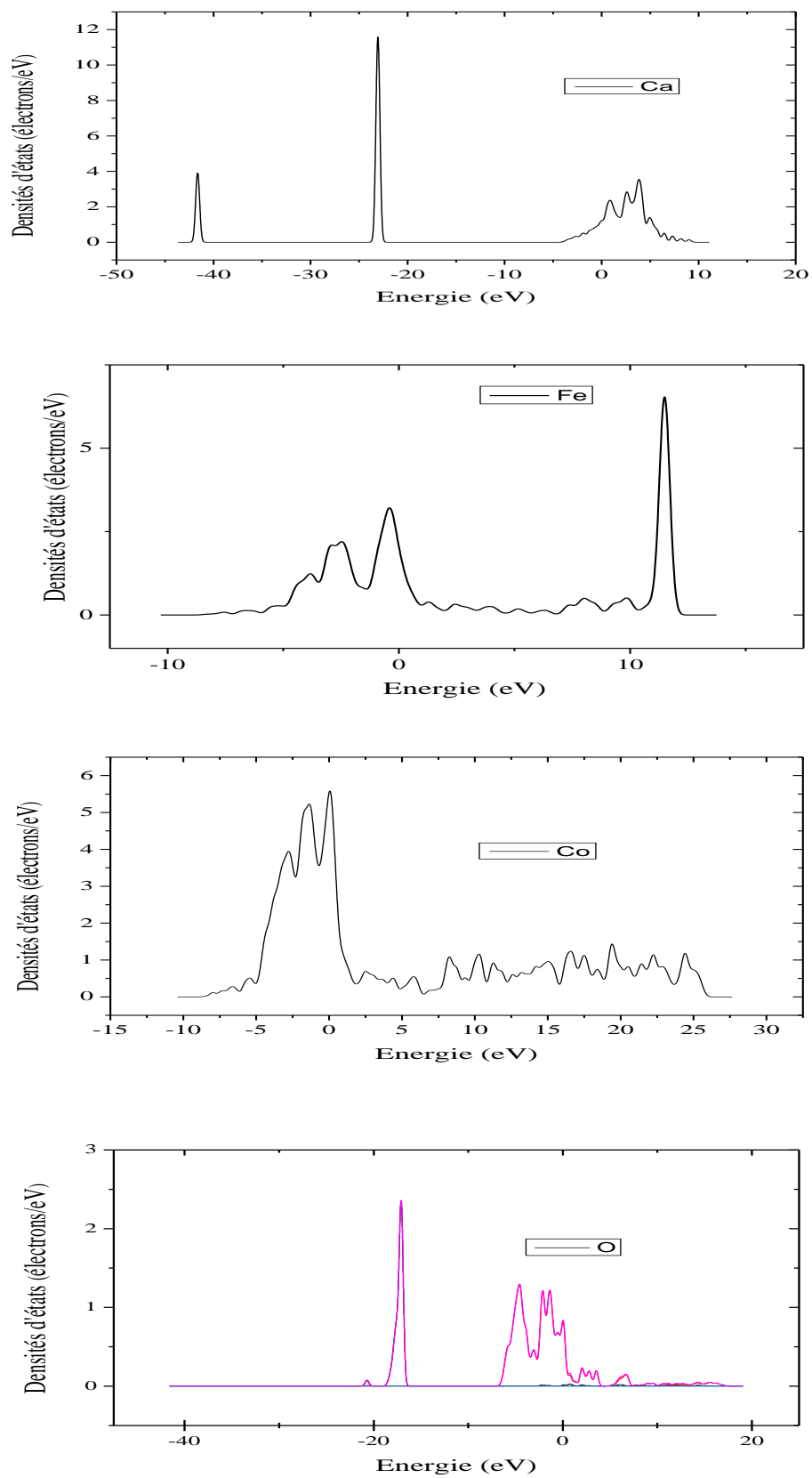


Figure. IV. 3. Densités d'états des orbitales.

A travers l'examen des spectres de densité d'états de CFO et CFO5, nous avons conclu plusieurs effets majeurs électroniques du cristal.

Premièrement, on constate une augmentation significative de la largeur des différents groupes de bandes (pics) ; cet effet est initialement observé au maximum de la bande de valence.

Nous constatons, pour les deux phases que l'énergie de la plus haute orbitale cristalline occupée est situé sur le zéro en constituant deux zones ne sont centré. Comme on peut le voir dans ces différentes phases le CFO et le CFO5 sont des semi-conducteurs. De plus, différents groupes de bandes occupées sont bien séparées des bandes voisines par une énergie de quelques eV [1].

- L'analyse des densités d'états totales et partielles (TDOS et PDOS, respectivement) permet de connaître la contribution orbitale des éléments, dans nos oxydes, la bande de valence se compose de six grands groupes.
- Le groupe vers -40 eV. Il est originaire des états localisés Ca-3s.
- Vers -20 eV, on observe l'orbitale p d'élément Ca est dominante due au état Ca-3p.
- Dans la gamme d'énergie comprise entre -10 eV à 0 eV le groupe est dérivé d'un mélange des états Ca-4s3p, Fe-4s3d et O-2s2p.
- Le groupe vers -25 eV et 5 eV caractérisent la contribution de O-2s et O-2p respectivement.
- Dans la gamme d'énergie de 10 eV est principalement constituée de l'état Fe-4s [2].

IV.3. Propriétés optiques

IV.3.1. Absorption

Les propriétés d'absorption des oxydes CFO et CFO5 ont été, aussi, étudié. La figure (IV.4) représente le tracé de l'absorption des deux matériaux en fonction de la longueur d'onde.

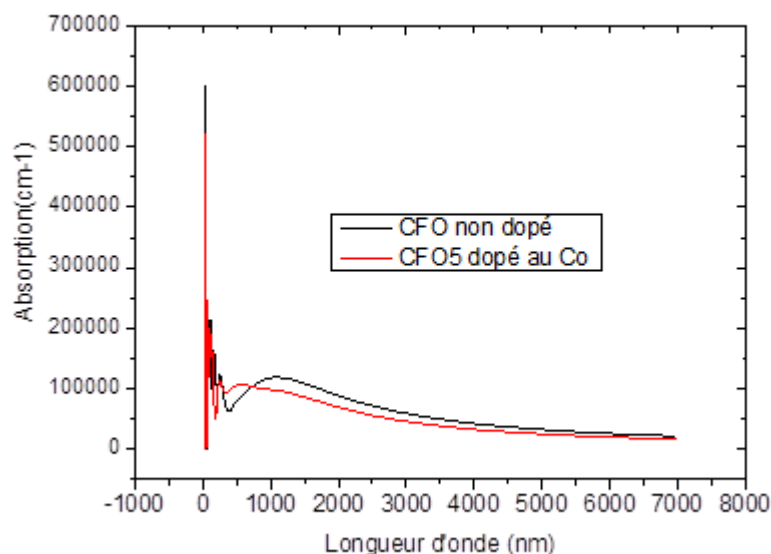


Figure. IV.4. Propriétés optiques des CFO et CFO5.

D'après les figures d'absorption, il est possible de déterminer les longueurs d'onde pour chaque matériau. Les longueurs d'ondes correspondantes au CFO et CFO5 sont : (0-1000) nm et (0-500) nm respectivement caractérisant l'absorption de ces deux matériaux dans l'intervalle électromagnétique « Infra rouge » et le « visible ».

La substitution du Fer par le cobalt conduit au déplacement de la zone d'absorption.

IV.4. Propriétés optoélectroniques

IV.4.1. La conductivité

La figure (IV.5 (a-b)) ci-dessous, présente les composantes calculées de la partie réelle de la conductivité optique σ^{xx} (σ_{\perp}) et σ^{zz} ($\sigma_{//}$), qui correspondent à $E_{\perp}c$ et $E_{//}c$, respectivement, pour CFO et CFO5 sur une large plage d'énergie. La conductivité optique présente une forte anisotropie pour les deux composés étudiés. CFO est optiquement plus anisotrope que CFO5. Le pic le plus important et anisotrope d'CFO se situe à environ 26.82 eV pour σ_{\perp} et à 26.94 eV pour $\sigma_{//}$; le premier est plus intense que le dernier en se basant sur l'interprétation des résultats de référence [3].

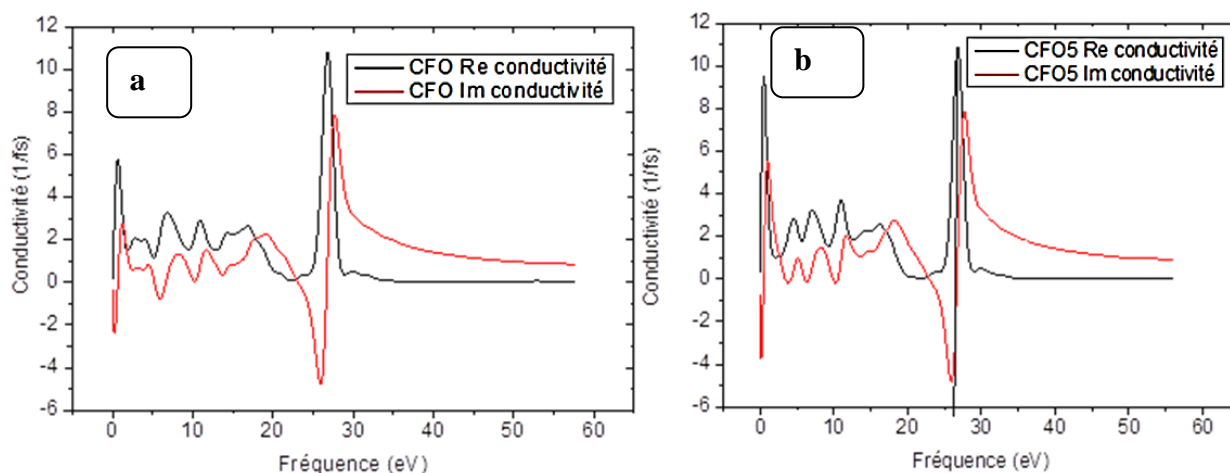


Figure. IV.5. Conductivité électriques théoriques des CFO et CFO5.

IV.4.2. La réflectivité

La réflectivité est la technique utilisée pour détecter et analyser les spectres obtenus après réflexion d'un faisceau lumineux sur un échantillon, elle met principalement en évidence les transitions excitoniques relatives aux couches massives et aux puits quantiques ainsi que d'autres transitions extrinsèques relatives à des impuretés dans le cas de matériaux très dopés. Les spectres de réflectivité présentent souvent de petites variations, lorsque l'énergie du photon incident est légèrement inférieure à l'énergie de la bande interdite. Ce phénomène s'explique par l'absorption d'un photon et la création d'un électron et d'un trou liés par leur interaction coulombienne, aboutissant à la création d'un exciton. L'exciton peut se propager librement à travers le cristal tout en étant électriquement neutre. Au voisinage d'une résonance excitonique, l'interaction entre l'exciton et le photon incident est forte provoquant d'importantes variations de la constante diélectrique et de l'indice de réfraction et par suite des spectres de réflectivité. Ces derniers traités expérimentalement traduisent l'intensité lumineuse réfléchie par un échantillon en fonction de la longueur d'onde (ou l'énergie) de la lumière incidente. La figure (IV.6) représente la réflectivité théorique des matériaux CFO et CFO5 [4].

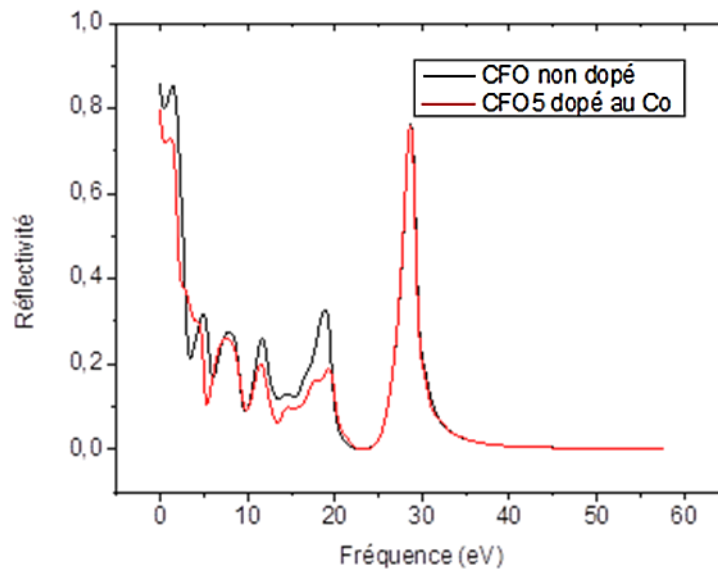


Figure. IV.6. Réflectivité théorique des matériaux CFO et CFO5.

IV.4.3. Les indices de réfractations et les coefficients diélectriques

Le calcul théorique des indices de réfractations et des coefficients diélectriques de chaque matériau a été, ainsi, effectué. Les résultats de calculs sont illustrés dans la figure (IV.7) et dans la figure (IV.8).

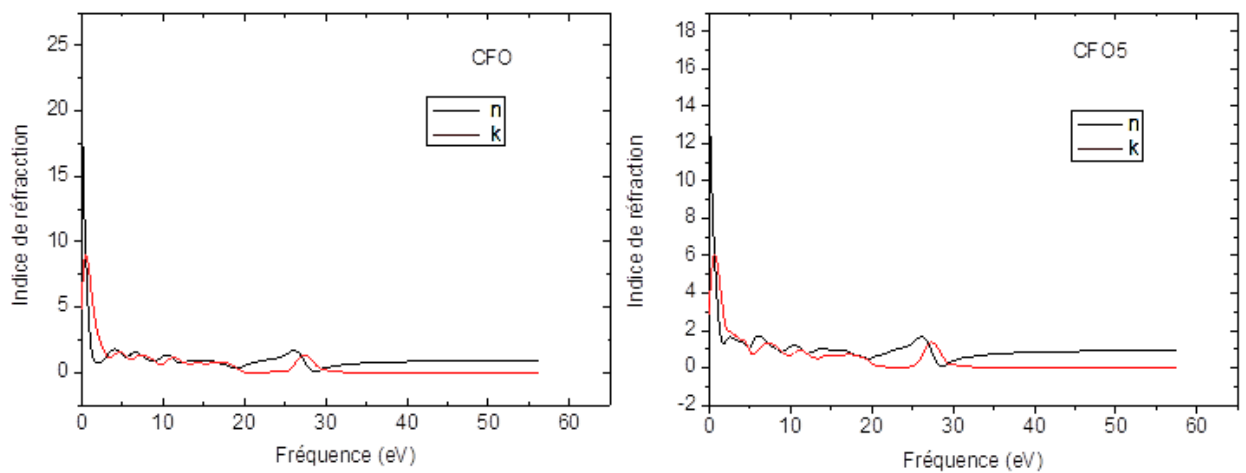


Figure. IV.7. Indice de réfraction en fonction de la fréquence en eV calculée théoriquement des matériaux CFO et CFO5.

A partir de la figure (IV.7), les indices de réfraction d'un milieu optique est un nombre sans dimension qui décrit comment la lumière ou tout autre rayonnement se propage à travers ce milieu. On remarque que l'indice de réfraction de ce composé est élevé dans la région infrarouge et diminue progressivement dans la région visible et ultraviolette [5].

A partir de la figure (IV.8), des pics imaginaires et des pics réels ont été distingués pour les deux matériaux. Les pics se décalent de quelques valeurs négligeables de la fréquence. Chaque pic dans la fonction diélectrique imaginaire représente un passage d'un électron à partir de la bande de conduction, donc ces matériaux possèdent un caractère métallique. On observe dans cette figure que la valeur de ϵ devient zéro à environ 27.5 eV, ce qui indique que le matériau devient transparent au-dessus de 25.9 eV et la valeur de la constante diélectrique statique est de 30[5].

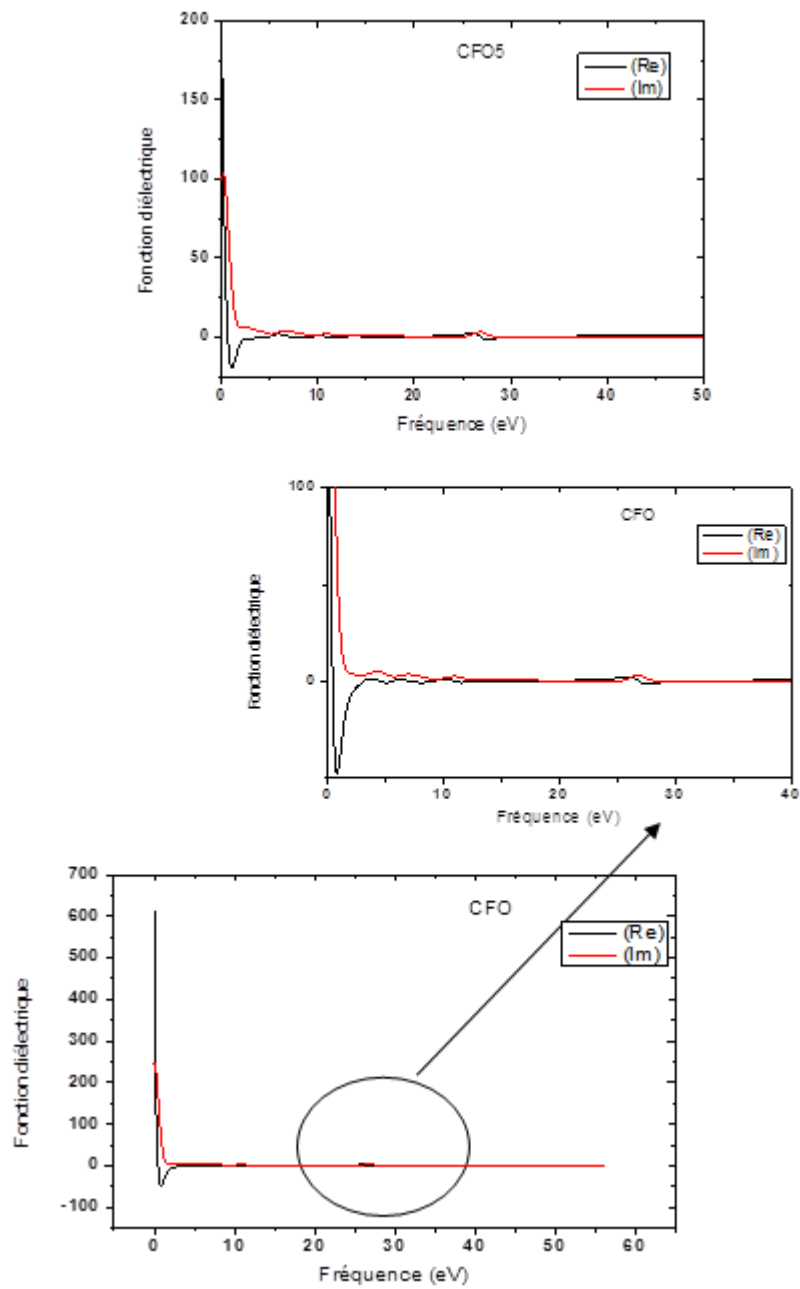


Figure. IV .8. Coefficients diélectriques des matériaux CFO et CFO5.

IV.5. Analyse par Diffraction des Rayons X

Afin de pouvoir identifier les phases pour chaque matériau ainsi que les paramètres de maille, les diffractogrammes obtenus pour chaque oxyde ont été enregistré sur la figure (IV.9).

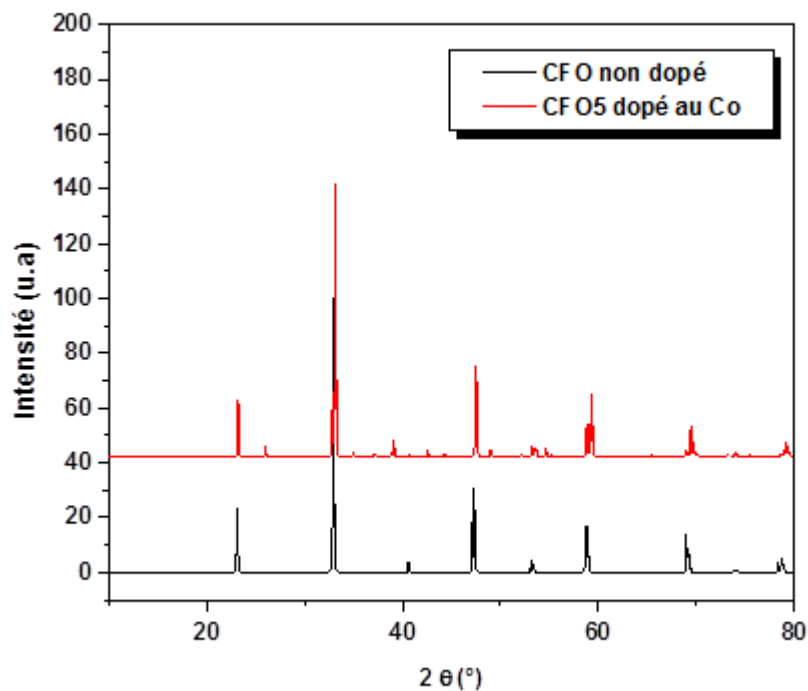


Figure. IV.9. Diffractogrammes de rayon X des matériaux : CFO et CFO5.

Il est à noter que le système de cristallisation des deux matériaux utilisés pour l'affinement est l'Orthorhombique.

Dans le but de bien vouloir comparer les résultats théoriques avec ceux obtenus expérimentalement, des analyses expérimentales par diffraction des rayons X sur les deux matériaux synthétisés CFO et CFO5, CFO et CFO5 ont été effectuées.

IV.5.1. Résultats expérimentaux

L'analyse de la pureté des échantillons synthétisés a été réalisée par Diffraction des Rayons X. Les diffractogrammes obtenus sont représentés sur la figure (IV.10).

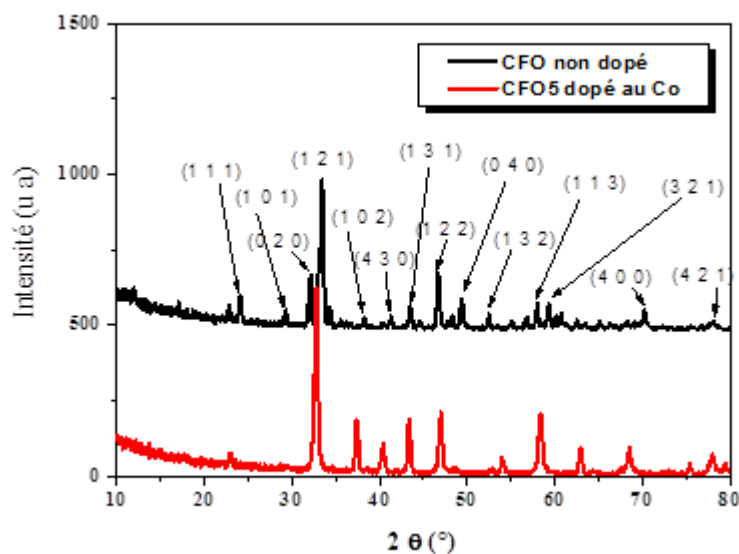


Figure. IV.10. Diffractogrammes de rayon X des matériaux calcinés à 950 °C pendant 5 heures relatifs à : CFO et CFO5.

Il est clair à noter, selon les travaux antérieurs [6-7], que le produit CFO est pure et cristallise dans un système orthorhombique avec un groupe d'espace Pcmn.

Par contre, en ce qui concerne le matériau CFO5, un changement au niveau de la position et la présence des pics a été distingué ce qui peut être due à l'introduction du cobalt dans le réseau cristallin du matériau.

L'affinement des spectres de diffraction des rayons X des matériaux CFO et CFO5 a été réalisé à l'aide du logiciel JANA et les tracés obtenus sont représentés sur la figure (IV.11) et la figure (IV.12) suivantes.

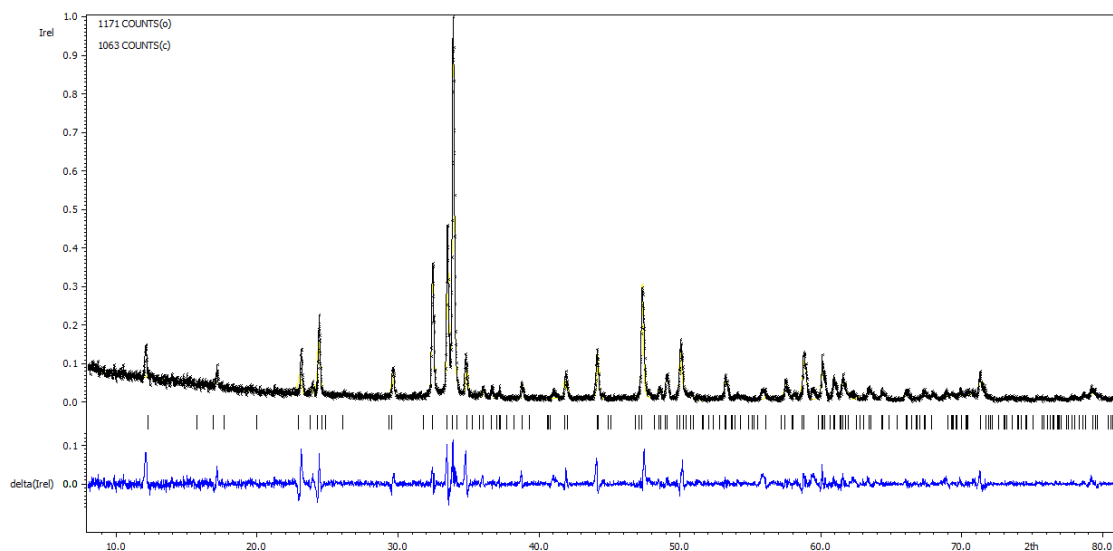


Figure.IV.11. Affinement correspondant à CFO.

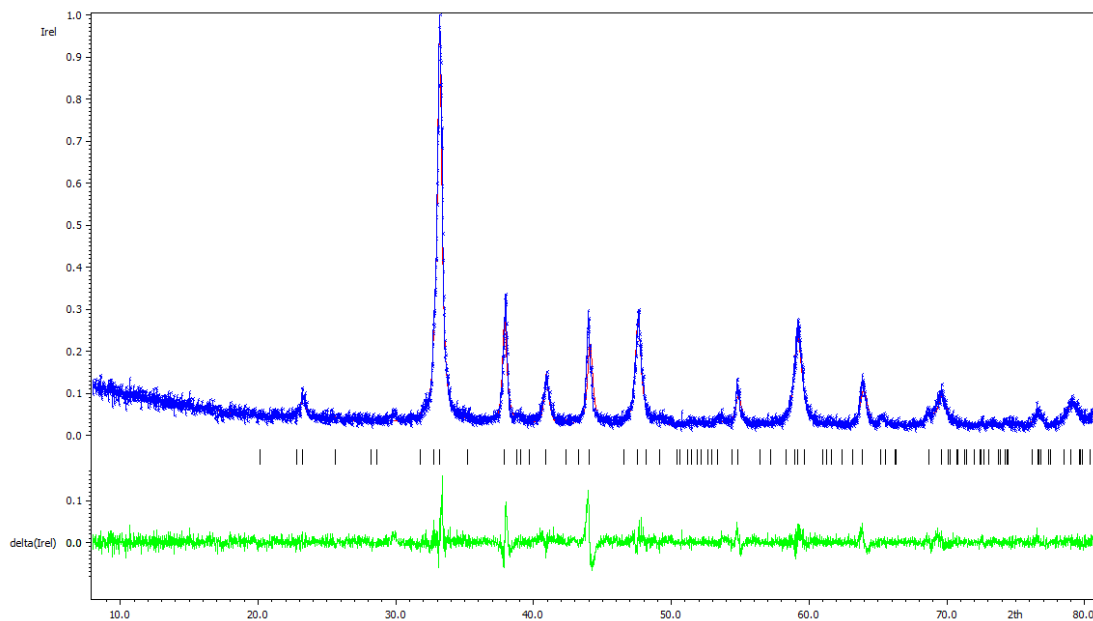


Figure.IV.12. Affinement correspondant à CFO5.

Les paramètres de maille des deux structures ont été calculé à l'aïd du logiciel “Jana”. Les valeurs obtenues pour les matériaux CFO et CFO5 sont regroupés dans le **tableau 2**.

Tableau. IV.2. Paramètres de maille de CFO et CFO5 obtenus expérimentalement.

	a (Å°)	b (Å°)	c (Å°)	$\alpha = \beta = \gamma$	V (Å°)³
CFO	5,621068	14,45797	5,347217	90°	434,5642
CFO5	5,400502	7.644704	5,634103	90°	232,6053

On constate que lors du dopage par le cobalt une diminution légère du paramètre "a" a été distingué, une forte diminution de paramètre "b". Le paramètre "c" suit la logique de l'évolution du paramètre "a". Ces changements peuvent être dû à l'incorporation du Cobalt dans le réseau cristallin du matériau.

A la fin de cette étude, une comparaison entre les résultats structuraux expérimentaux et théoriques est réalisée.

On constate que les valeurs ne sont pas cohérentes surtout pour le matériau non dopé au niveau de a et b probablement due à la présence des phases secondaires qui ne sont pas détectées à ce niveau.

Références

- [1] N. Zair, (2009-2010). Calcul des propriétés physiques des nanoparticules de nitrate d'ammonium en utilisant les méthodes Ab initio dynamiquemoléculaire, Mémoire de Magister enélectronique, Université Hassiba Benbouali Chleff (UHBC).
- [2] S. Sadeddine, (2017). Etude des propriétés structurales et électroniques du composé $KAlSe_2$, Mémoire de Find'étude En vue l'obtention du diplôme de Master, Université Mohamed Boudiaf -M'sila.
- [3] A. Ababou, (2021). Etudedes différentes propriétés électroniques et optique des couches minces des oxydes transparents conducteurs (TCO) de type délafossite, Thèse doctorant en Physique des matériaux, UniversitéDjillaliLiabes.
- [4]A. A. Diouf, (2017). Étude des propriétés optique de Photoluminescence et de Réflectivité de couches minces de ZnO épitaxies sous JETS moléculaires et détermination à l'aide du modèle d'ising des propriétés ferromagnétiques de nanomatériaux de ZnO dopés par des impuretés magnétiques, thèse doctorant unique en vue d'obtenir le grade de Docteur-ès-Physique, Université Cheikh Anta Diop de Dakar.
- [5]I. Youcef Fellouh,(2019). Etude ab initio dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT) des propriétés structurale, électronique, magnétique et optique d'un supraconducteur à haute température critique de type $YBa_2Cu_3O_7$, Mémoire de Fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme de master Science et génie des matériaux, Ecole Nationale Supérieur des Mines et de la Métallurgie Amar L'Askri- Annaba.
- [6] N. Zafar, M.N. Khan, (2015). Structural, Electric and Thermoelectric Studies of $CaFeO_3$ System the Nucleus 52, No. 1 ,25-28.
- [7] T. Takeda, R. Kanno, Y. Kawamoto, M. Takano, S. Kawasaki, T. Kamiyama, F. Izumi, (2000). Metal-semiconductor transition, charge disproportionation, andlow-temperature structure of $Ca_{1-x}Sr_xFeO_3$ synthesized underhigh-oxygen pressure, Solid State Sciences 2 ,673-687.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, électronique et optiques des composés CaFeO_3 et $\text{CaFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$. Un sommaire de nos résultats et comme suit :

- **Propriétés structurales**

Les résultats des propriétés structurales de l'état d'équilibre sont presque en accord avec ceux calculés par d'autres méthodes ab-initio et les données expérimentales.

Nous avons calculé puis comparé le paramètre de maille et le volume avec d'autres calculs.

- **Propriétés optiques**

Nous avons calculé les propriétés optiques linéaires telles que la fonction diélectrique, la réflectivité et l'indice de réfraction et la conductivité.

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques (densité d'états) et optiques (fonction diélectrique, la réflectivité, l'indice de réfraction...) des composés CaFeO_3 $\text{CaFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ par la méthode pseudo-potential (pp) et la méthode des ondes planes (PW) dans le cadre de la DFT, nous l'avons traité avec deux approximations : la densité locale (LDA) l'approximation gradient généralisée (GGA), implémentée dans le code CASTEP.

Dans cette conclusion on a souligné les points essentiels suivants :

- Les résultats sont presque en accord avec ceux obtenus par d'autres méthodes théoriques et expérimentales existantes.
- Les DOS nous ont permis de scruter les différents modes de coordination des deux composés.

Pour étudier le comportement des semi-conducteurs CFO et CFO5 comme photo-catalyseurs, nous avons calculé leurs propriétés optiques telles que la fonction diélectrique, la réflectivité et la conductivité.

Finalement, d'après nos expériences courtes sur l'utilisation du code CASTEP. Il s'avère que ce programme est un code très puissant qui permet la prédiction toutes les propriétés physiques des matériaux.

Annexes

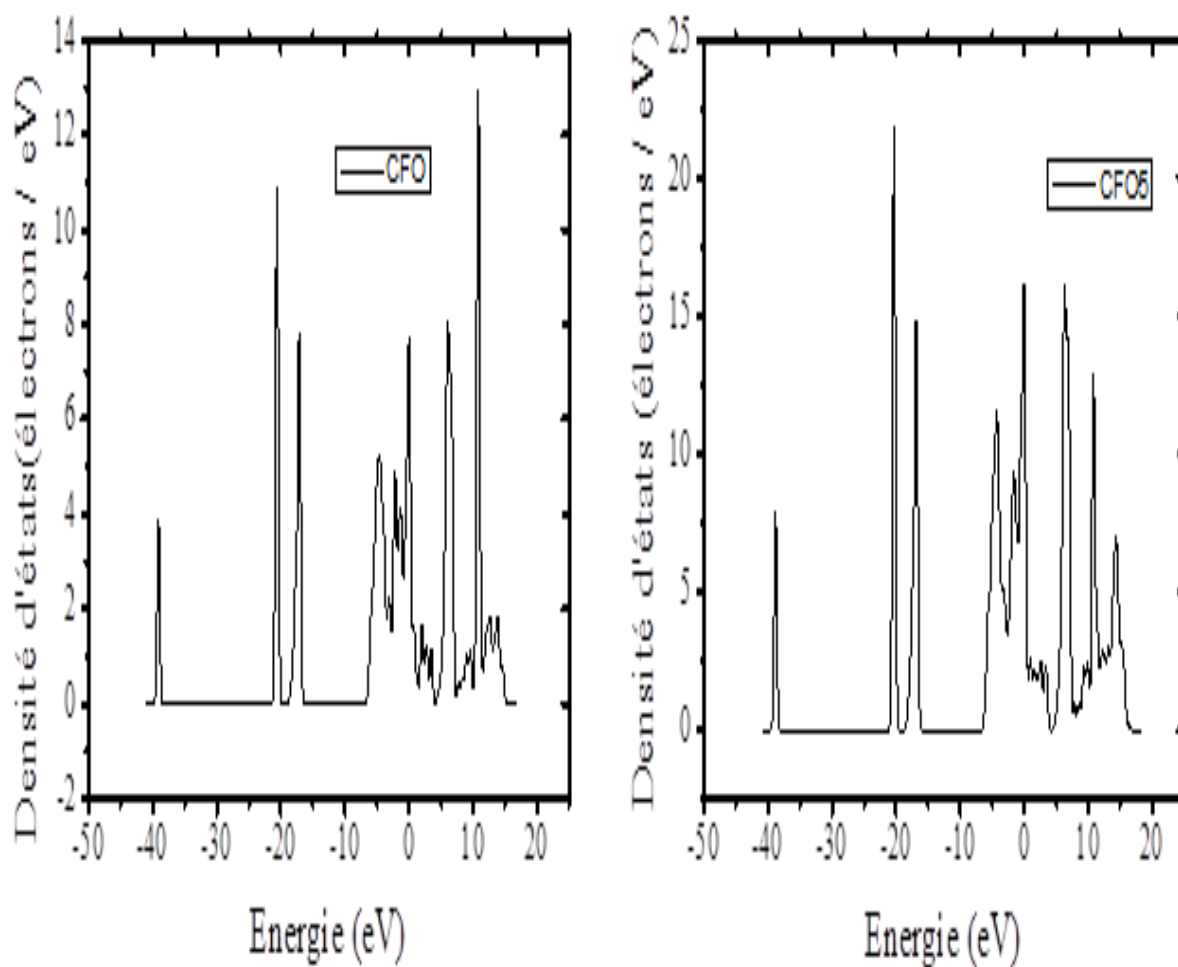
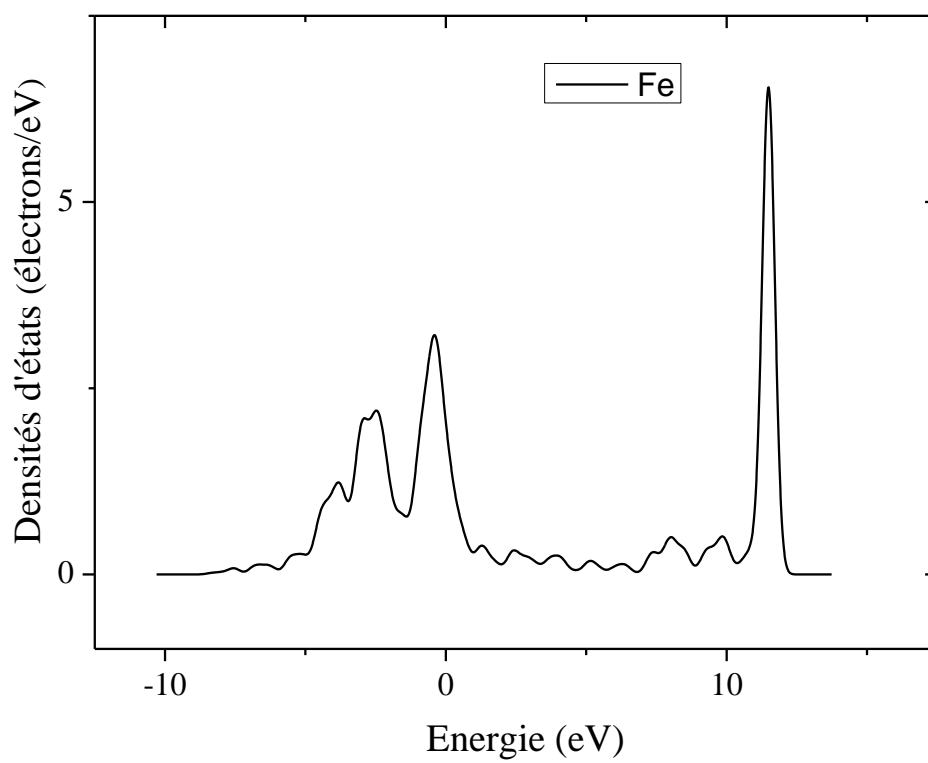
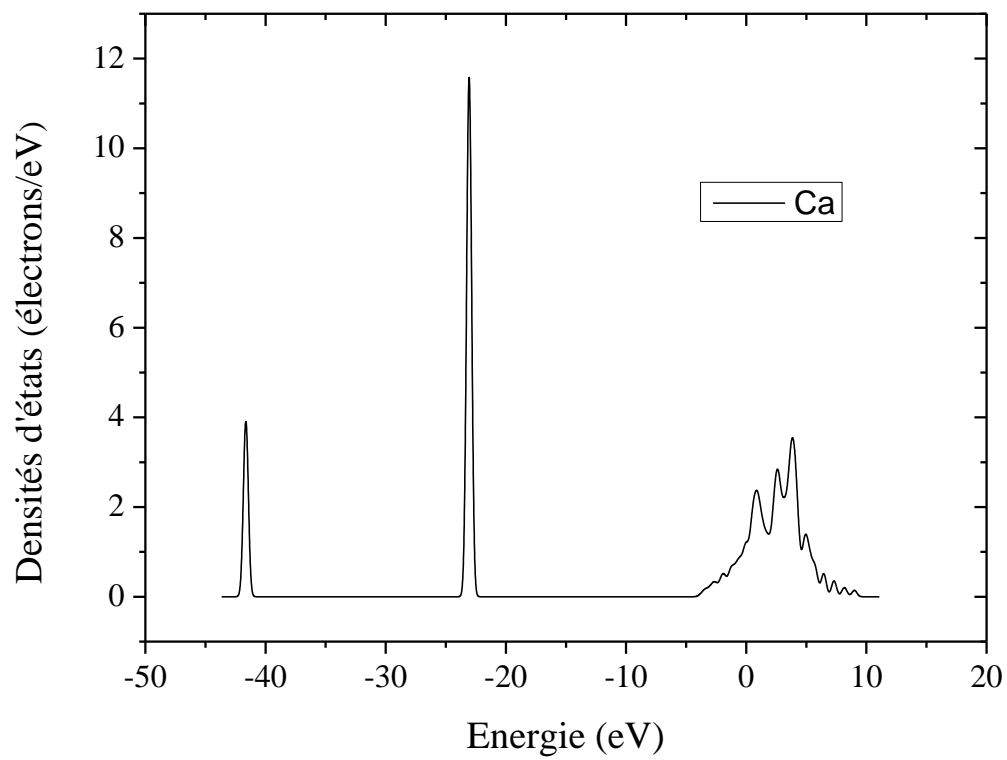


Figure.1. Densités d'états électroniques totales de CFO et CFO5 (TDOS).



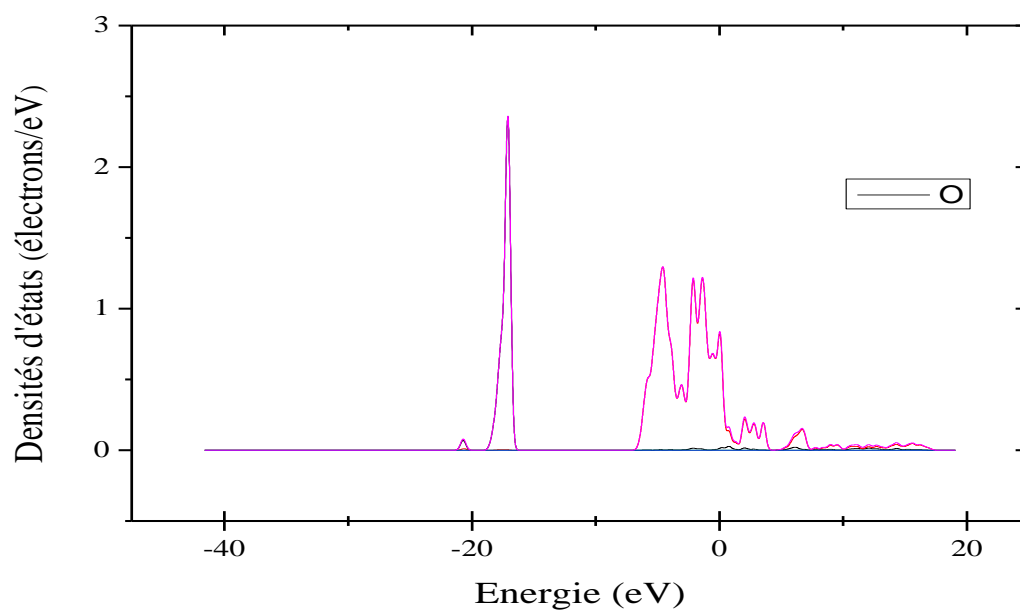
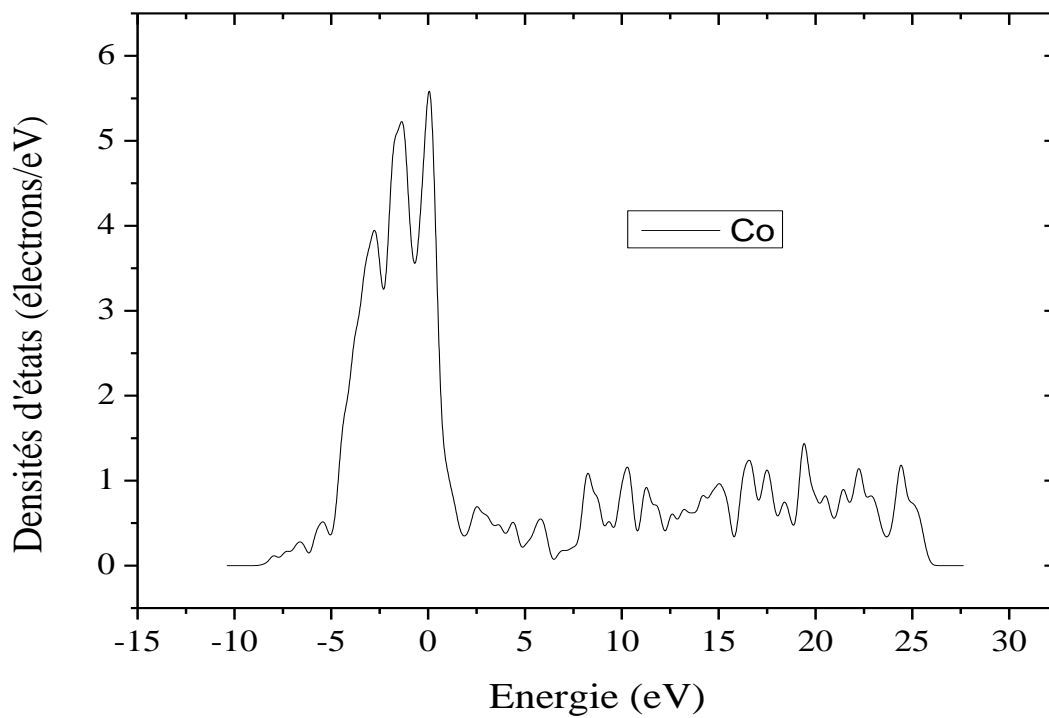


Figure.2. Densités d'états des orbitales.

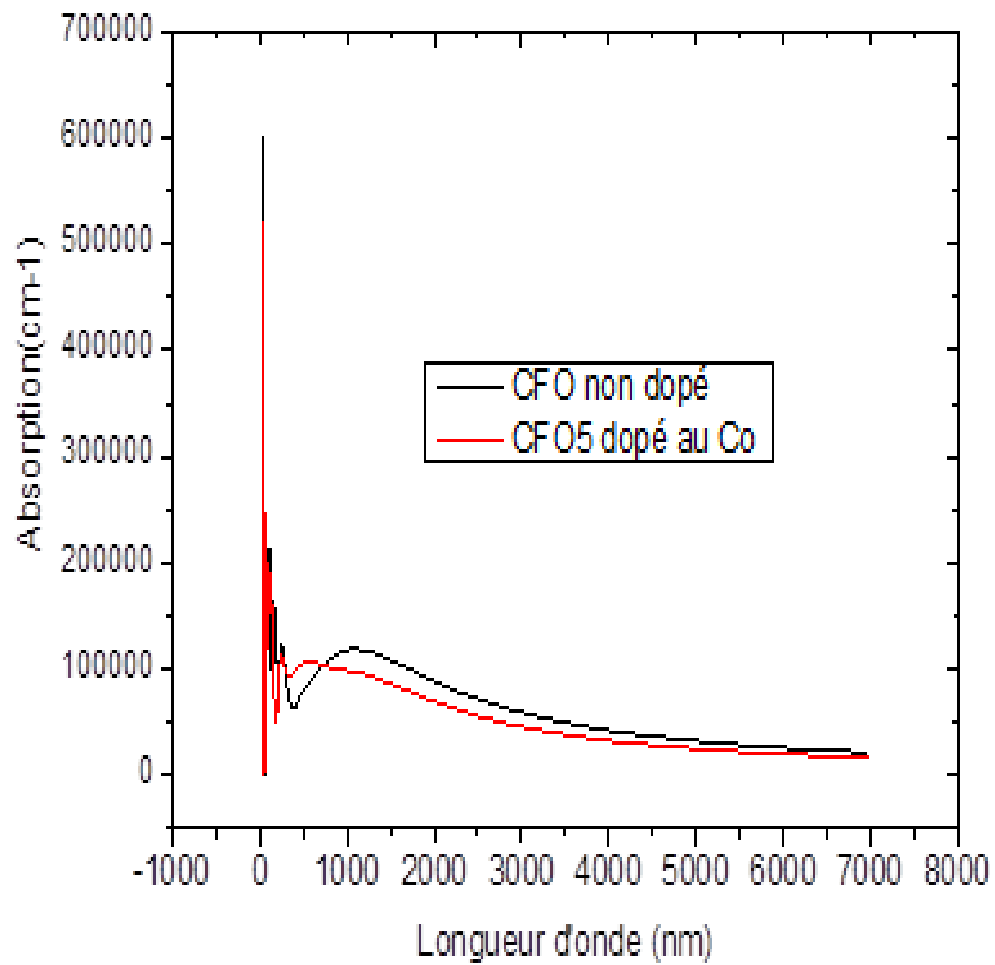


Figure.3. Propriétés optiques des CFO et CFO5.

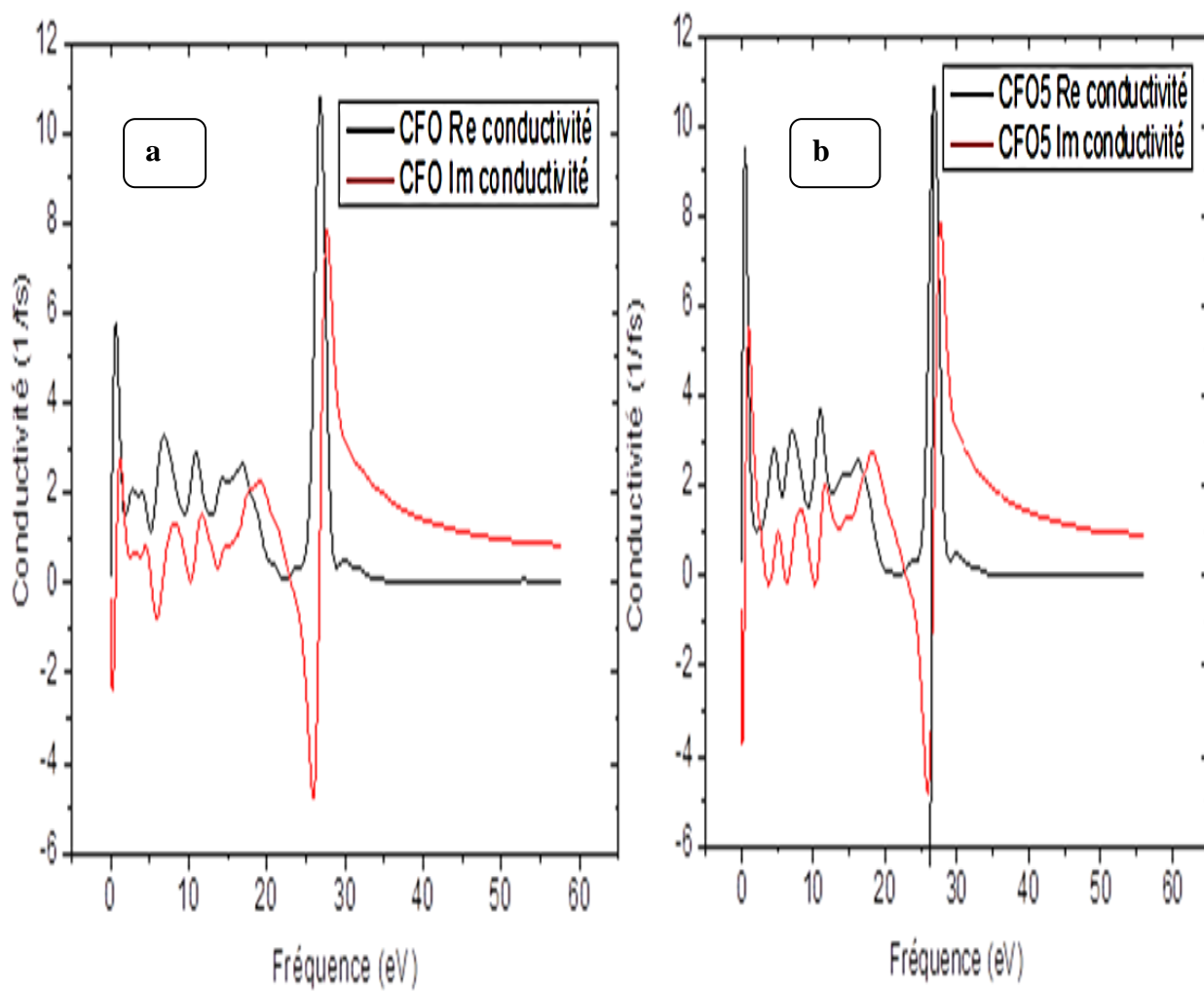


Figure.4. Conductivité électriques théoriques des CFO et CFO5.

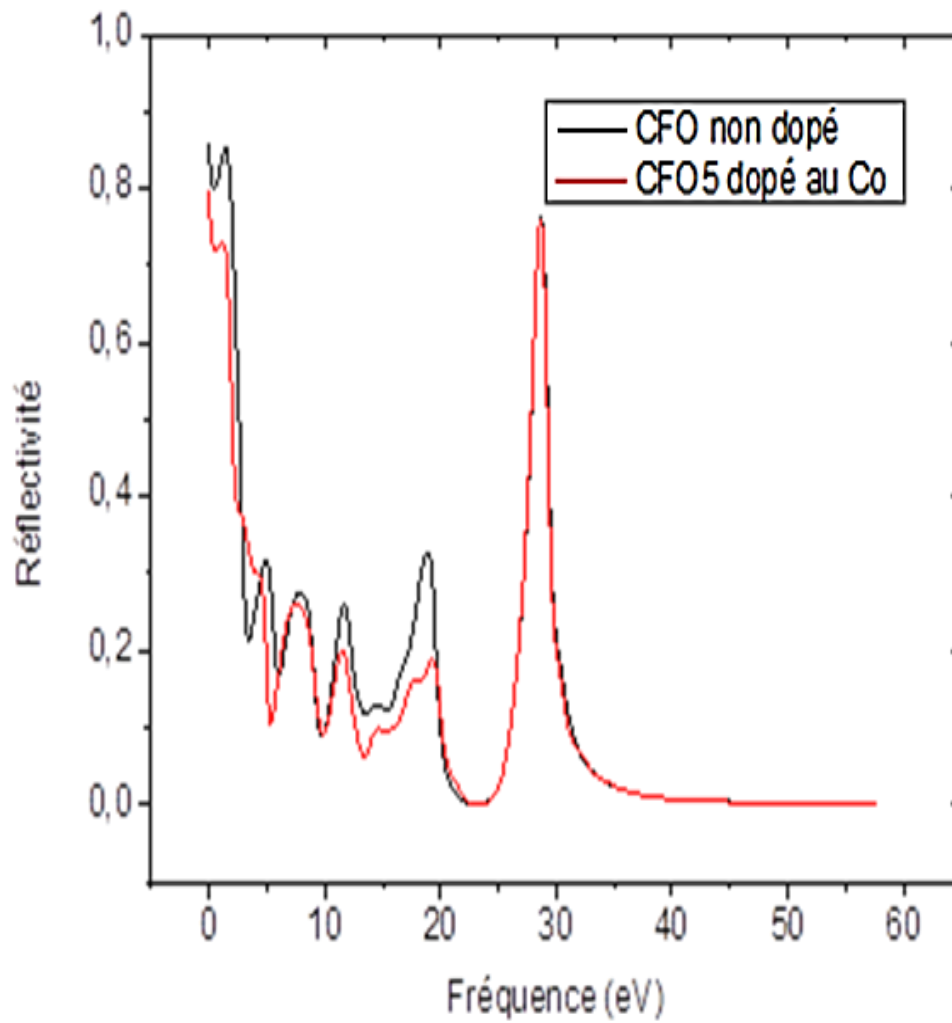


Figure.5. Réflectivité théorique des matériaux CFO et CFO5.

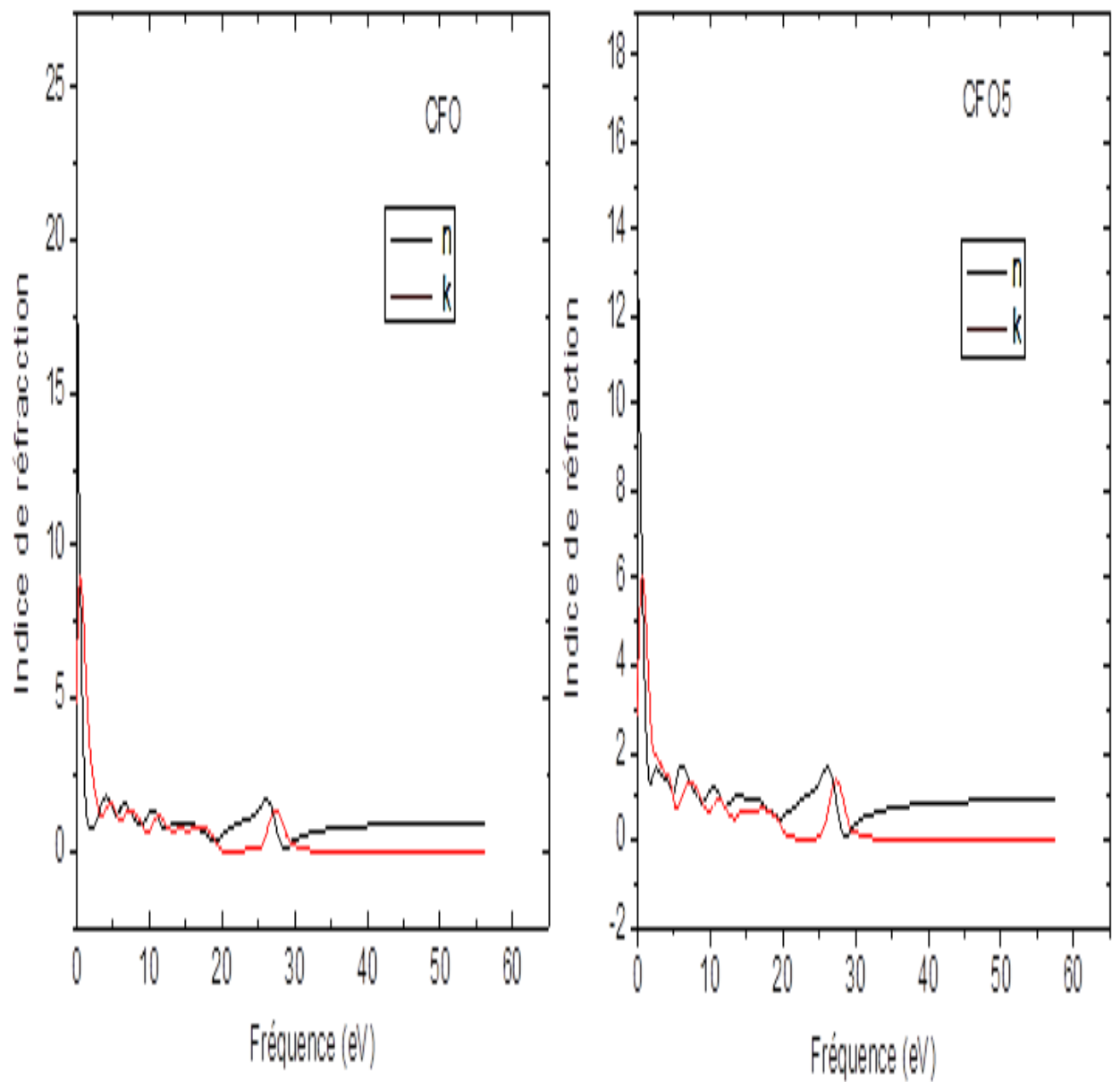


Figure.6. Indice de réfraction en fonction de la fréquence en eV calculée théoriquement des matériaux CFO et CFO5.

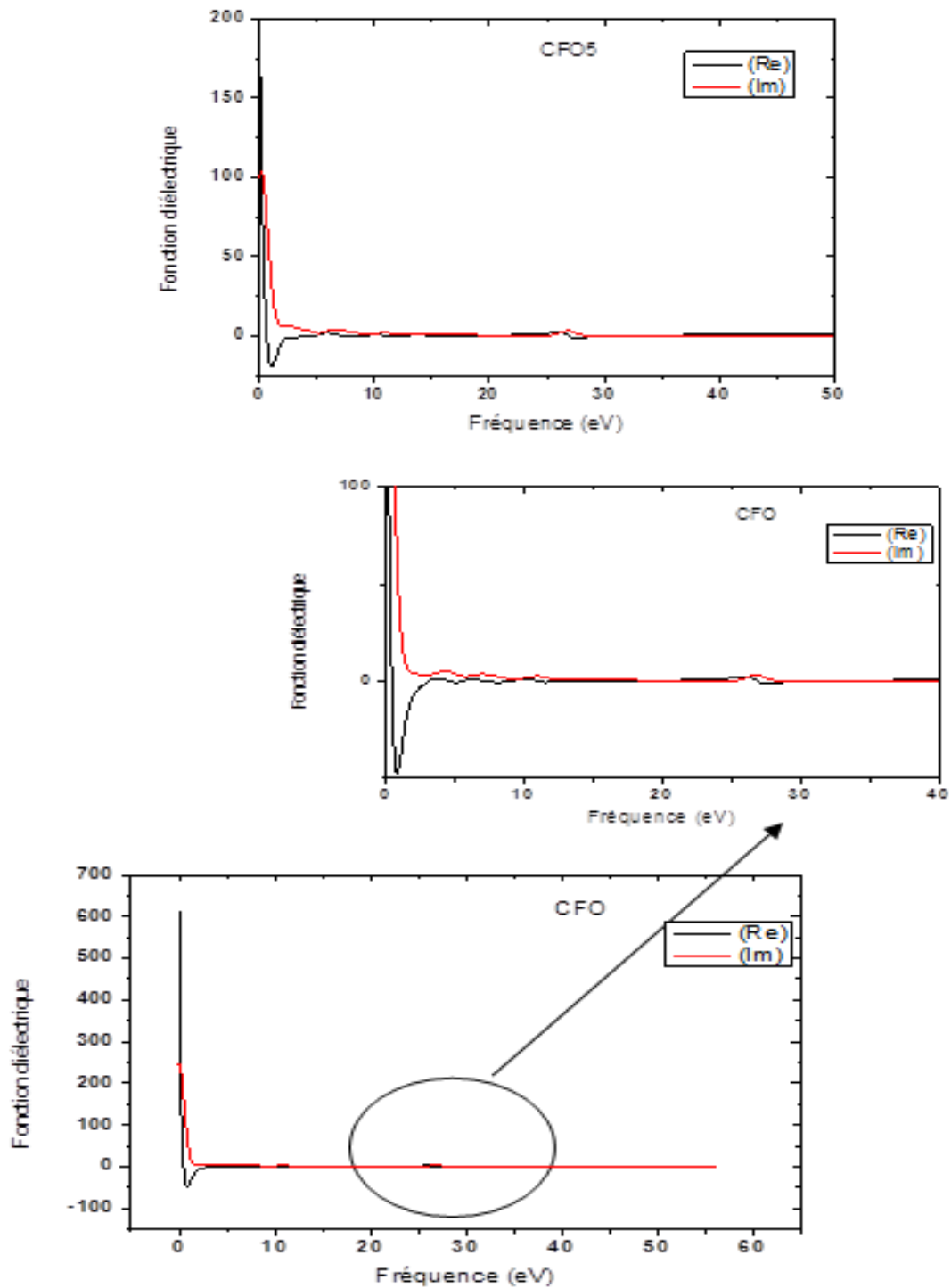


Figure.7. Coefficients diélectriques des matériaux CFO et CFO5.

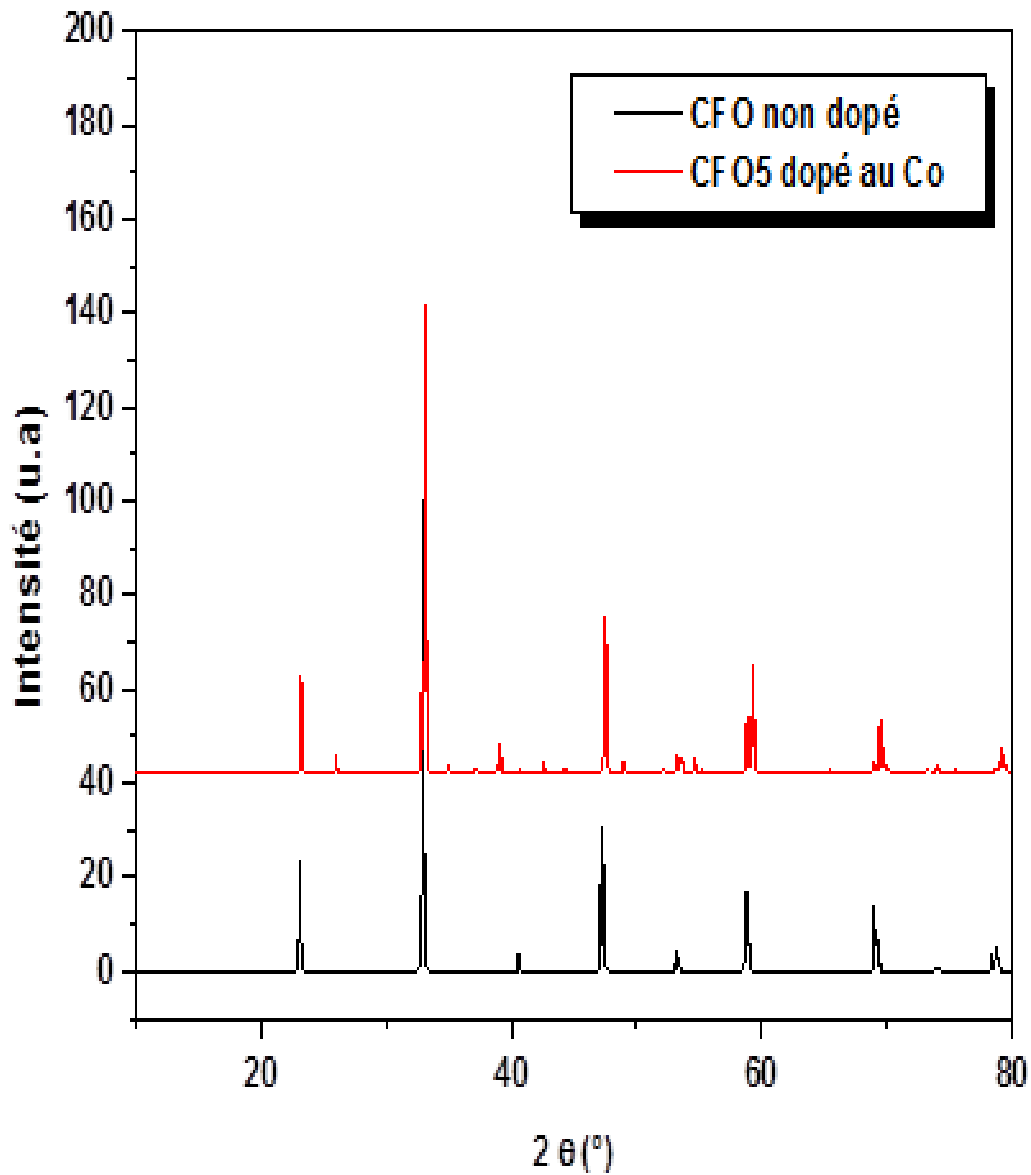


Figure.8. Diffractogrammes de rayon X des matériaux : CFO et CFO5.

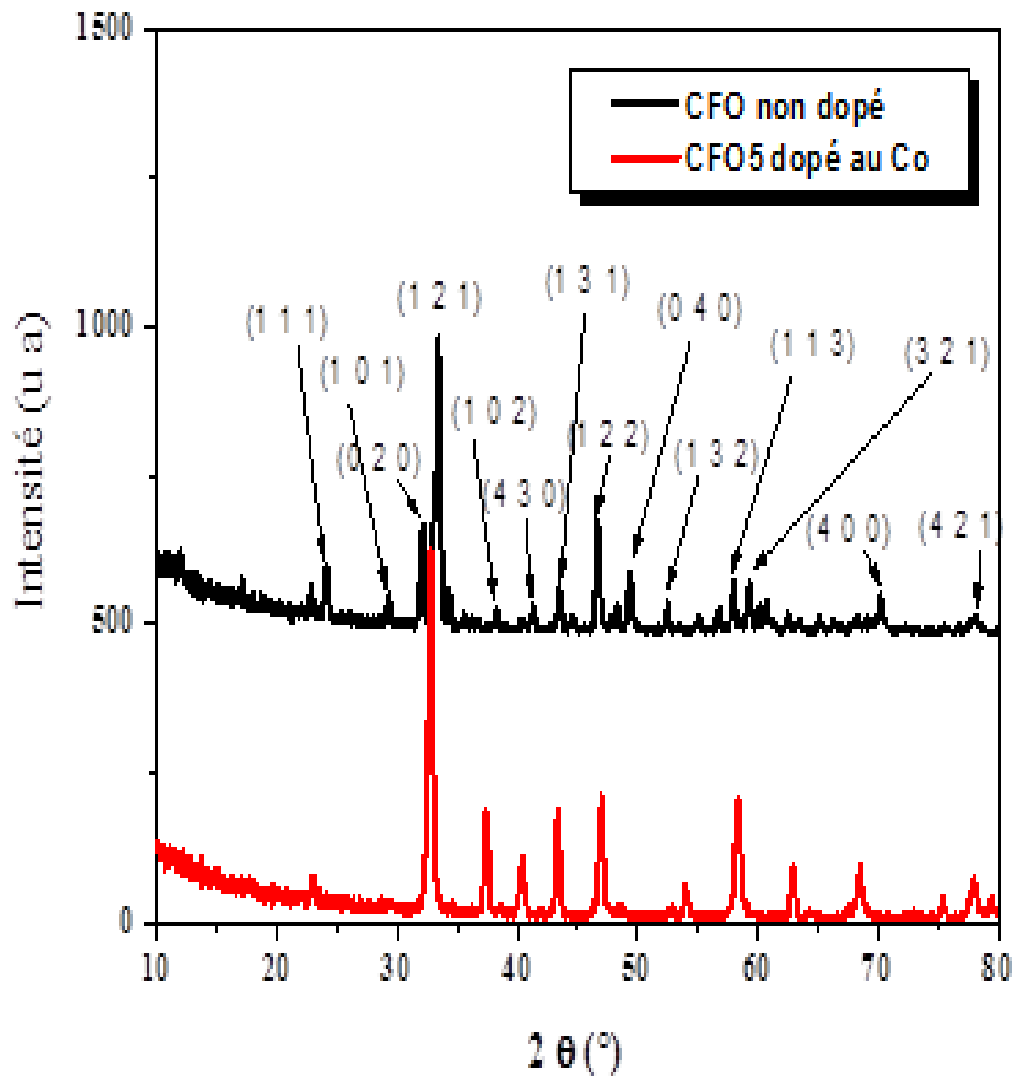


Figure.9. Diffractogrammes de rayon X des matériaux calcinés à 950 °C pendant 5 heure relatifs à : CFO et CFO5.

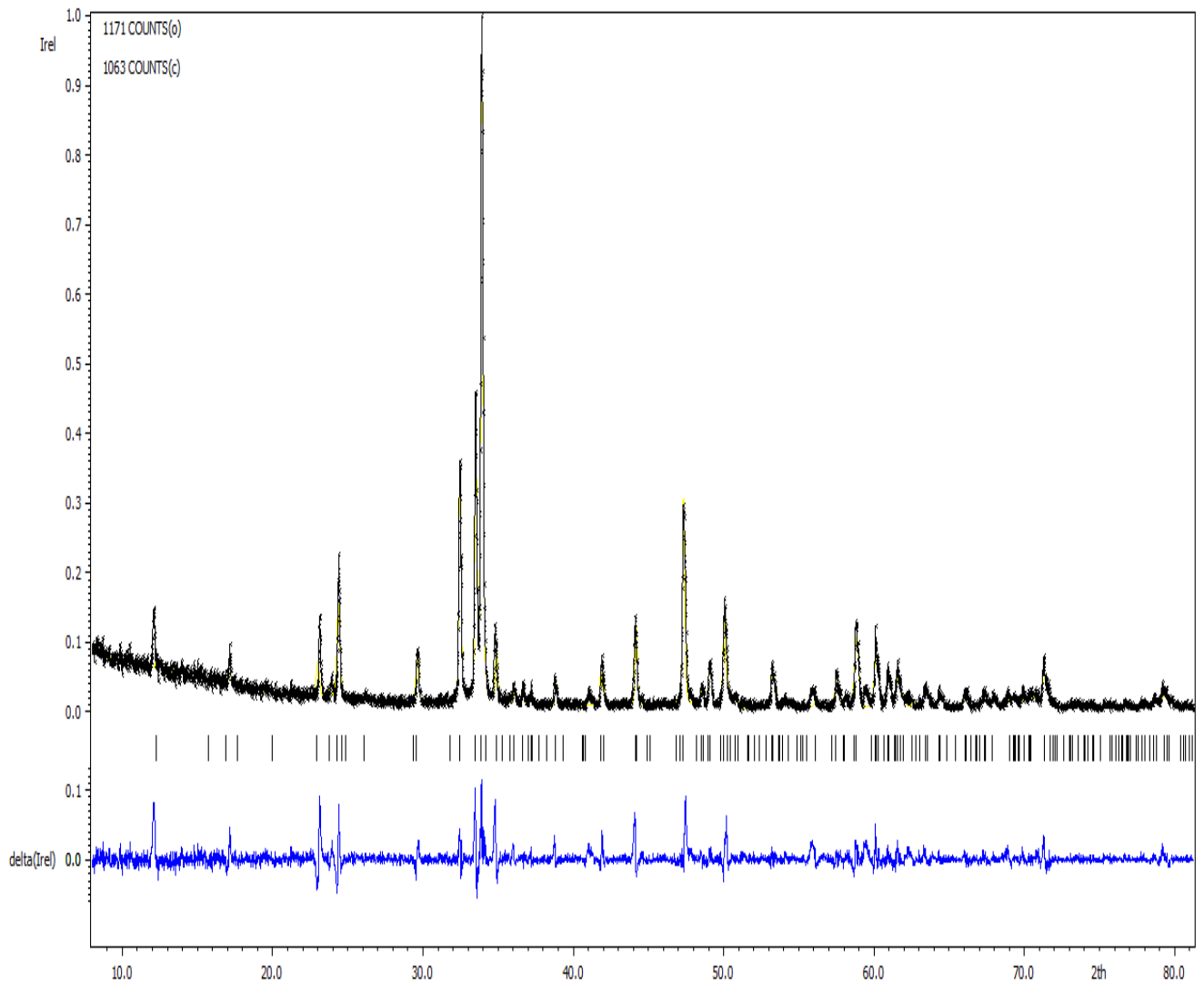


Figure.10. Affinement correspondant à CFO.

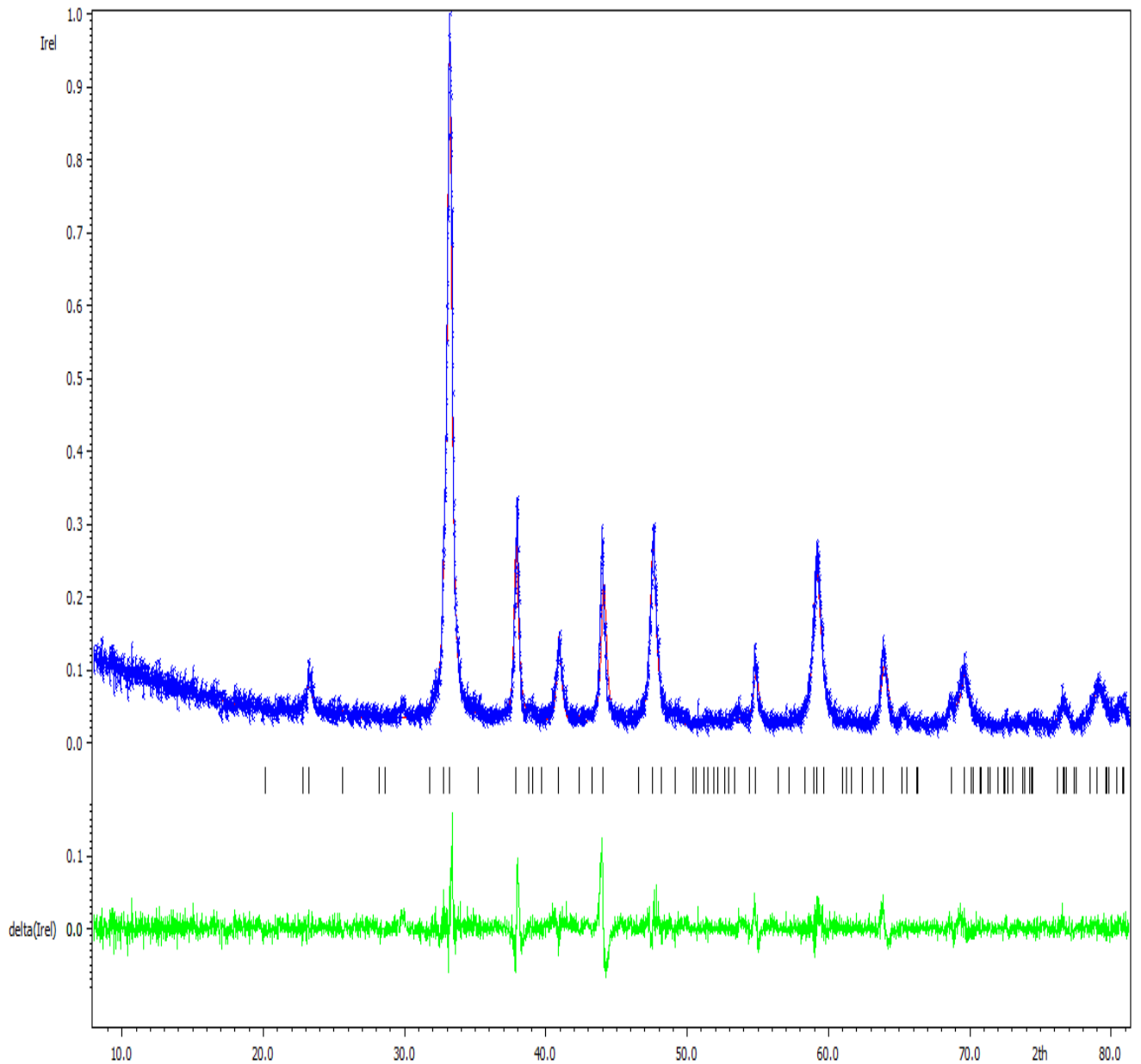


Figure.11. Affinement correspondant à CFO5.

Résumé:

Dans ce travail, nous avons préparé des poudres de pérovskite $\text{CaFe}_{(1-x)}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) et nous les avons caractérisées expérimentalement en calculant (densité d'états, indices de réfraction, DRX...etc.) pour les deux phases qui montre la formation d'une phase pure purement pérovskite à structure orthorhombique. Nous avons constaté ce qui suit :

Par des calculs de densité : l'énergie de la plus haute orbitale cristalline occupée est située sur le zéro en constituant deux zones qui ne sont pas centré. Comme on peut le voir dans ces différentes phases CFO et CFO5 sont des semi-conducteurs. De plus, les différents groupes des bandes occupées sont bien séparées des bandes voisines par une énergie de quelques eV.

A partir des calculs des indices de réfraction et des coefficients diélectriques, on observe que la valeur de ϵ devient zéro à environ 27,5 V, ce qui indique que le matériau devient transparent au-dessus de 25,9 V et la valeur de la constante diélectrique statique est de 30.

D'après les valeurs des paramètres de maille, on constate que les valeurs ne sont pas cohérentes surtout pour le matériau non dopé au niveau a et b probablement due à la présence de phases secondaires qui ne sont pas détectées à ce niveau. Enfin, les résultats obtenus sont approximativement en accord avec les résultats expérimentaux disponibles.

Mots-clés : CASTEP ; DFT ; Propriétés électroniques et optiques ; paramètres de maille.

Abstract:

In this work, we prepared perovskite powders $\text{CaFe}_{(1-x)}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) and characterized them experimentally by calculating (density of states, refractive indices, XRD ... etc) for both phases which shows the formation of a pure perovskite phase with an orthorhombic structure. We found the following:

By density calculations: the energy of the highest occupied crystalline orbital is located on zero, constituting two zones that are not centered. As we can see in these different phases CFO and CFO5 are semiconductors. In addition, the different groups of occupied bands are well separated from neighboring bands by energy of a few eV.

From calculations of refractive indices and dielectric coefficients, it is observed that the value of ϵ becomes zero at about 27.5 V, indicating that the material becomes transparent above 25.9 V and the value of the static dielectric constant is 30.

From the values of the mesh parameter, it can be seen that the values are not consistent especially for the material not doped at level a and b, probably due to the presence of secondary phases which are not detected at this level. Finally, the results obtained are approximately in agreement with the experimental results available.

Keywords: CASTEP; DFT; Electronic and optical properties, mesh parameter.

ملخص:

في هذا العمل، قمنا بإعداد مساحيق البيروفسكايت $\text{CaFe}_{(1-x)}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) وقمنا بتمييزها تجريبياً عن طريق حساب كثافة الحالات، مؤشرات الانكسار، حيود الأشعة السينية... إلخ) لكلا المرحلتين، مما يدل على تكوين طور بيروفسكايت نقي، وجدنا ما يلي :

من خلال حسابات كثافة الحالات، تقع طاقة أعلى مدار بلوري مشغول على الصفر، وتشكل منطقتين غير مركزيتين. كما يمكن رؤيته في هذه المراحل المختلفة، فإن

CFO و CFO5 هما من أشباه الموصلات . بالإضافة إلى ذلك، يتم فصل المجموعات المختلفة من النطاقات المشغولة جيداً عن النطاقات المجاورة بواسطة طاقة قليلة من الإلكترون فولت.

من حسابات مؤشرات الانكسار ومعاملات العزل، يُلاحظ أن قيمة ϵ تصبح صفراً عند حوالي 27.5 فولت، مما يشير إلى أن المادة تصبح شفافة فوق 25.9 فولت وأن قيمة ثابت العزل الكهربائي هي 30.

من قيم عناصر الشبكة، يمكن ملاحظة أن القيم غير متناسقة، خاصة بالنسبة للمادة غير المكسوة بالمستوى أ و ب، ربما بسبب وجود المراحل الثانوية التي لم يتم اكتشافها

بهذا المستوى . أخيراً، النتائج التي تم الحصول عليها بالتقريب تتفق مع النتائج التجريبية المتاحة.

الكلمات المفتاحية: CASTEP ؛ DFT ؛ الخصائص الإلكترونية والبصرية؛ عناصر الشبكة.