



كلية العلوم

Faculté des Sciences

Département: Sciences de la Matière

Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière
Filière : Physique
Option : Physique des matériaux

Présenté par:

KHEMLOUL Fakhereddine

THEME

Simulation par les calculs de premiers principes " ab initio" des propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques des pérovskites $ATiO_3$ (A=Ba, Sr, Pb).

Soutenance publique devant le Jury compose de :

Mr. HALIT Mohamed	Maître de Conférences A	Président
Mr. HELIFA Bachir	Maître de Conférences A	Examineur
Mr. MAABED Saïd	Maître –assistant A	Encadreur

Année universitaire 2015/2016

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail.

*A mon père, qui a été mon ombre durant toutes les
années des études.*

*A celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse,
Qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère.*

*A mes frères Abdelkader, Abdelhafid, Kheireddine et sa fille
AmaniNourelhouda.*

Khalil, Belkaçem, Adnane, Abdelhamid, Abdelkarim.

A mes sœurs,

A toute la famille,

A FODEILI Mohamed. Et tous mes amis.

A tous ceux qui ont sacrifié leur temps pour la science.

Et à tous ceux qui ont utilisé la science pour le bien.

Et la prospérité de l'humanité.

Remerciements

Je remercie ALLAH le Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience d'accomplir ce modeste travail.

J'aimerais tout d'abord exprimer mes remerciements les plus vifs à mon encadreur de mémoire Monsieur MAABED Said, Maître Assistant-A à l'Université de Laghouat. Je lui exprime particulièrement toute ma reconnaissance pour m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques, de ses qualités humaines et de sa constante disponibilité.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur HALIT Mohamed, Maître de Conférences-A à l'Université de Laghouat, d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire, et Monsieur HELIFA Bachir Maître de conférences-A à l'université de Laghouat, pour avoir bien voulu considérer et examiner ce travail.

J'adresse mes vives reconnaissances à tous les membres du laboratoire de Physique des matériaux de l'université de Laghouat, notamment son directeur Mr LEFKHEIR Ibn-Khaldoun. Leurs aide nous a permis de mener au bien nous calculs.

Mes plus sincères remerciements vont également à Mesieurs BOUCHENAFI Mohamed, LAGOUN Brahim, BELACEL Ammar ainsi que tous mes enseignants du Département DES SCIENCES DE LA MATIÈRE qui ont fortement enrichi ma formation. Sans oublier mes amis de la section 2^{ème} année Master physique des matériaux,

Enfin, je remercie ceux qui ont contribues de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

TABLE DES MATIERES

LISTE DES FIGURE..... V

LISTE DES TABLEAUX VII

INTRODUCTION GENERALE 1

Chapitre I : Concepts et Méthodes

I-1 Théorie fonctionnelle de la densité (DFT) 4

 I-1.1 Introduction..... 4

 I-1.2 Equation de Schrödinger..... 4

 I-1.3 Unités atomiques..... 6

 I-1.4 Approximation de Born-Oppenheimer 6

 I-1.5 Approximation de Hartree 8

 I-1.6 Approximation Hartree-Fock (HF) 8

 I-1.7 L’approche de Thomas Fermi (TF) 10

 I-1.8 Théorèmes de Hohenberg-Kohn 11

 I-1.9 Les équations de Kohn-Sham 14

 I-1.10 Approximations pour le terme d’échange et de corrélation..... 16

 I-1.10.1 Approximation de la densité locale (LDA) 16

 I-1.10.2 L’approximation du gradient généralisé (GGA) 18

 I-1.10.3-Les fonctionnelles hybrides 19

 I-1.11 Les systèmes périodiques et théorème de Bloch..... 19

 I-1.12 La base d’onde plane..... 21

 I-1.13 Les pseudo-potentiels..... 21

 I-1.14 Code de calcul : CASTEP 23

I-2 Les propriétés élastiques 23

 I-2.1 Tenseurs des constants élastiques 23

 I-2.1.1 Le tenseur des contraintes 23

 I-2.1.2 Le tenseur de déformation..... 25

 I-2.2 Elasticité et loi de Hooke des solides isotropes 25

 I-2.3 Elasticité des cristaux à symétrie cubique..... 28

I-2.4 Conditions de stabilité mécanique	28
I-2.5 Les grandeurs élastiques des solides	28
I-2.5.1 Le module de compressibilité	29
I-2.5.2 Le module de cisaillement	30
I-2.5.3 Le coefficient de Poisson	30
I-2.5.4 Le Module de Young	30
I-2.6 Température de Debye et les vitesses d'ondes élastiques.....	31
I-2.7 Anisotropie du comportement élastique	32
I-3 Les propriétés optiques	33
I-3.1 La fonction diélectrique	33
I-3.2 L'indice de réfraction.....	34
I-3.3 Le coefficient d'absorption	34
I-3.4 La réflectivité.....	34
I-3.5 La fonction de perte d'énergie	35
I-4 Conclusion.....	35
Références bibliographiques du chapitre I.....	36

Chapitre II : Les pérovskites ATiO_3 (A=Ba, Sr et Pb), Synthèse, structure, propriétés et applications

II-1 La structure pérovskite	39
II-1.1 Conditions de stabilité structurale de la pérovskite	41
II-1.1.1 Facteur de tolérance	41
II-1.1.2 Iconicité des liaisons anion-cation.....	42
II-2 Le titanate de strontium SrTiO_3.....	43
II-2.1 Structure cristallographique du SrTiO_3	43
II-2.1 Propriétés électroniques du SrTiO_3	45
II-2.2 Propriétés élastiques du SrTiO_3	46
II-2.3 Propriétés optiques du SrTiO_3	46
II-2.4 Les applications du titanate de strontium SrTiO_3	47
II-3 Le titanate de Baryum BaTiO_3.....	48
II-3.1 Structure cristallographique du BaTiO_3	48

II-3.2 Propriétés électroniques du BaTiO ₃	50
II-3.3 Propriétés élastiques du BaTiO ₃	51
II-3.4 Propriétés optiques du BaTiO ₃	51
II-3.5 Les applications du titanate de baryum BaTiO ₃	52
II-4 Le Titanate de Plomb PbTiO₃.....	53
II-4.1 Structure cristallographique du PbTiO ₃	53
II-4.2 Propriétés électroniques du PbTiO ₃	54
II-4.3 Propriétés élastiques du PbTiO ₃	55
II-4.4 Propriétés optiques du PbTiO ₃	55
II-4.5 Les applications du titanate de plomb PbTiO ₃	56
Références bibliographiques du chapitre II.....	57

Chapitre III : Résultats et discussions

Introduction	62
III-1 Détails du calcul.....	62
III-2 Tests de convergence	62
III-2.1 Choix de la taille de base des fonctions d'ondes (énergie cut-off)	62
III-2.2 Échantillonnage de la zone de Brillouin (ZB)	64
III-3 Propriétés structurales.....	65
III-4 Propriétés électroniques	66
III-4.1 Diagrammes des bandes d'énergie et densités d'états électroniques	67
III-4.2 Analyse des populations de Mulliken	70
III-4.3 Densité de charges électroniques	72
III-5 Propriétés optiques.....	73
III-5.1 La fonction diélectrique.....	74
III-5.2 Spectres de la réflectivité	75
III-5.2 Spectres de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction.....	76
III-6 Les propriétés élastiques.....	78
III-7 Anisotropie du comportement élastique	80
III-8 Température de Debye.....	82
Conclusion.....	82
Références bibliographiques du chapitre III	84

Conclusion générale 86

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations Kohn-Sham [13].....	16
Figure I.2: Illustration schématise le potentiel de tout-électron et pseudo-électron et leurs fonctions d'ondes correspondantes [32].....	22
Figure I.3: Les composantes du tenseur des contraintes [40]	24
Figure I.4: Courbe d'essai de traction [41]	26
Figure II.1: Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3	40
Figure II.2: Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres	40
Figure II.3: La maille élémentaire du titanate de strontium $SrTiO_3$ dans la phase cubique..	44
Figure II.4: La maille élémentaire du titanate de baryum $BaTiO_3$	49
Figure II.5: La maille élémentaire du titanate de plomb $PbTiO_3$	53
Figure III.1: Convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie cinétique de coupure pour les composés $ATiO_3$ ($A=Ba, Sr, Pb$).....	63
Figure III.2: Convergence de l'énergie totale en fonction de $Ngkpt$ pour les composés $ATiO_3$ ($A=Ba, Sr, Pb$).....	64
Figure III.3: (a). La structure de la phase cubique des pérovskites $ATiO_3$ ($A=Ba, Sr, Pb$). (b) et la zone de Brillouin de la maille élémentaire correspondante, les coordonnées des points spéciaux de haute symétrie	66
Figure III.4: Structure des bandes d'énergie du $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ et $PbTiO_3$ calculée par GGA-PBE.....	68
Figure III.5: La structure des bandes calculée suivant les points de haute symétrie avec l'usage d'une fonctionnelle hybride HSE06.....	68
Figure III.6: Distribution de la densité des états électroniques dans le $SrTiO_3$, $PbTiO_3$ et $BaTiO_3$ calculée par GGA-PBE	69
Figure III.7: Classification des liaisons selon leur population électronique	71
Figure III.8: Distribution des Charges électroniques de valence dans le plan (110) (partie gauche) et dans le plan (001) (partie droite) pour $BaTiO_3$, calculée par la GGA	73
Figure III.9: Distribution des Charges électroniques de valence dans le plan (110) (partie gauche) et dans le plan (001) (partie droite) pour $PbTiO_3$, calculée par la GGA	73
Figure III.10: Distribution des Charges électroniques de valence dans le plan (110) (partie gauche) et dans le plan (001) (partie droite) pour $SrTiO_3$, calculée par la GGA	73
Figure III.11: L'évolution des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du $ATiO_3$ ($A= Sr, Ba, Pb$) pour les trois polarisations	75

Figure III.12: <i>Les spectres de la réflectivité de des pérovskites ($ATiO_3$)</i>	76
Figure III.13: <i>Absorption optique, coefficient d'extinction k et l'indice de réfraction n en fonction de l'énergie du photon incident des pérovskites $ATiO_3$ ($A=Sr, Ba$ et Pb)</i>	77
Figure III.14: <i>Anisotropie du module de Young dans les composés $ATiO_3$. (a) Représentation 3D de la dépendance spatiale de E. (b) Intersections de la surface avec les plans (xy), (xz), (yz) et le plan perpendiculaire a au plan (xy) ne coupant pas l'axe z.</i>	77

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1: Unité atomiques utilisée en DFT et leurs équivalant dans le système international (SI)	6
Tableau I.2: Relation de passage de la notation tenseuriel (ij,kl) vers la notation matriciel (I,J)	27
Tableau I.3: Le nombre des constantes élastiques indépendant pour différente structure cristalline.....	27
Tableau II.1: Evolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.....	42
Tableau II.2: Rayons ioniques d'après les tables de Shannon et Prewitt.....	42
Tableau II.3: Facteur de tolérance des composés étudié	42
Tableau II.4: Caractéristiques du SrTiO ₃	44
Tableau II.5: Positions des atomes et paramètres de maille dans les trois phases.....	45
Tableau II.6: Caractéristiques du BaTiO ₃	49
Tableau II.7: Positions des atomes et paramètres de maille dans les quatre phases.....	50
Tableau II.8: Dopants typiques des PbTiO ₃ et leurs effets majeurs	54
Tableau III.1: Les propriétés structurales des ATiO ₃ (A= Ba, Sr, Pb); Paramètre du réseau, densité et distances interatomiques	66
Tableau III.2: Gaps calculé pars les deux approches GGA-PBE et HSE06, et comparaison avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles.....	70
Tableau III.3: Charges partielles et totales et charges transférées pour ATiO ₃ (A= Ba, Sr, Pb), issues de l'analyse de population de Mulliken	71
Tableau III.4: Population de Mulliken des liaisons atomique dans les pérovskites ATiO ₃ (A=Ba, Pb et Sr)	72
Tableau III.5: Les constantes élasticités C _{ij} des ATiO ₃ (A= Ba, Sr, Pb), calculées en utilisant la GGA-PBE.....	79
Tableau III.6: Modules d'élasticité isotropes ; B _V , B _R , B _H , G _R , G _V , G _H , E et ν pour ATiO ₃ (A=Ba, Sr, Pb), calculés à 0 GPa utilisant GGA.....	79
Tableau III.7: Température de Debye, densité et vitesse de propagation des ondes acoustiques longitudinales, transversales et moyennes pour ATiO ₃ (A= Ba, Sr, PB), calculées à 0 GPa utilisant GGA	82

Introduction

Générale

Introduction générale

À l'origine, la pérovskite est un minéral composé d'oxyde de calcium et de titane de formule CaTiO_3 . Il fut découvert par Gustav Rose en 1839 dans les Montagnes d'Oural, Russie, qui le nomma pérovskite en hommage au minéraliste russe, le comte Lev Aleksevich von Perovski. Le nom de pérovskite a ensuite été étendu à l'ensemble des oxydes de formule générale ABO_3 présentant la même structure [1].

Les pérovskites présentent un grand intérêt en raison de la très grande variété de propriétés que présentent ces matériaux selon le choix des éléments A et B : ferroélasticité (SrTiO_3), ferroélectricité (BaTiO_3), antiferroélectricité (PbZrO_3), ferromagnétisme YTiO_3 , antiferromagnétisme LaTiO_3 , etc. En effet, ils présentent des propriétés physiques intéressantes comme la conduction ionique, changement de structure sous pression et température, propriétés diélectrique et optique,... etc. Ces différentes propriétés, rendent les matériaux pérovskites ATiO_3 (A= Ba, Pb, Sr) très utiles dans différentes applications technologiques : dans l'électro-optique, les guides d'ondes, les fréquences laser et les cellules de mémoire de haute capacité [2], les cristaux laser, les capteurs d'oxygène à haute température, les condensateurs opérant à haute tension, les matériaux piézoélectriques dans les déclencheurs piézoélectriques, etc. [3]. Il ont été l'objet d'une étude intensive au moins pendant un demi-siècle, mais d'un point de vue théorique (calculs *ab-initio*), une description adéquate de leurs propriétés électroniques, optiques et élastiques est encore un domaine de recherche active.

En physique de la matière condensée, la théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density functional theory, DFT*) développée par Hohenberg-Kohn [4] et Kohn-Sham [5], est actuellement la théorie la plus utilisée dans les calculs des premiers principes «*ab-initio*». Elle permet d'obtenir une large gamme d'informations sur l'origine microscopique des propriétés de ces matériaux. La plus importante caractéristique de la modélisation de premier principe à base de DFT est qu'elle peut explorer le comportement physicochimique de la matière dans des conditions extrêmes inaccessible à l'expérience. Leur caractère prédictif autorise finalement les simulations quantiques à prédire de nouveaux matériaux et de nouvelles applications pour des matériaux connus, dans l'attente de la confirmation par l'expérience.

On s'est fixé comme objectif principal dans ce travail de réexaminées les propriétés structurales, électroniques, optiques et les propriétés élastiques des pérovskites ATiO_3 (A=

Ba, Sr, Pb) dans une étude modélisatrice par DFT. Le formalisme des pseudo-potentiels et des ondes planes avec l'approximation du gardien généralisé GGA implémentée dans le code CASTEP [6] seront adoptés.

Le manuscrit comprend trois chapitres :

Dans le premier chapitre on présente en un premier lieu le cadre théorique dans lequel sera effectué ce travail. Il s'agit de mettre en évidence les principes qui sous-tendent un calcul *ab initio*, fondé sur la DFT, et d'introduire les méthodes de résolution qui ont été proposées, en particulier les équations de Kohn-Sham et les approximations utilisées pour traiter la partie d'échange et corrélation. Dans la deuxième partie nous présenterons une revue de la bibliographie sur quelques notions fondamentales des propriétés que nous avons étudié.

Le deuxième chapitre est une synthèse de la bibliographique sur les pérovskites $ATiO_3$ (A=Sr, Ba et Pb).

Le dernier chapitre a été consacré à la présentation des résultats de nos calculs avec une discussion parallèle et une comparaison de ceux-ci avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles. Les propriétés visées dans cette étude sont les structures électroniques (le gap, la densité d'états, et la densité des charges), les propriétés optiques (fonction diélectrique, indice de réfraction, coefficient d'extinction, absorption et la réflectivité) les propriétés élastiques (constantes, modules d'élasticités et la température de Debye). Finalement, on termine par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

Références bibliographique de l'introduction

- [1]: E. C. C. de Souza, R. Muccillo, *Materials Research*. 2010, 13 (3), 385.
- [2]: O. Auciello, J.F. Scott and R. Ramesh, *Phys. Today*. 1998, 51 (7), 22.
- [3]: S. Lin, Z. Xiu, J. Liu, F. Xu, W. Yu, J. Yu, G. Feng and J. Alloy. *Compd.* 2008, 457, L12.
- [4]: P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B*. 1964, 136, 864.
- [5]: W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev. A*. 1965, 140, 1133.
- [6]: M.D. Segall, P.J.D Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark and M. C. Payne, *J. Phys. Cond. Matter*. 2002, 14, 2717.

Chapitre I

Cadre Théorique : Concepts et Méthodes

I-1 Théorie fonctionnelle de la densité (DFT)

I-1.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette méthode fait partie des méthodes ab initio qui constituent un outil puissant pour prédire les propriétés physiques et chimiques des matériaux. Elle est basée principalement sur la résolution des équations de la mécanique quantique et en particulier l'équation de Schrödinger. La résolution exacte de cette dernière équation reste très difficile et n'est guère possible que dans de très rares cas, ce qui conduit à présenter de multiples approximations de manière à rendre la résolution de cette équation maîtresse plus facile.

I-1.2 Equation de Schrödinger

Au 17^{ème} siècle, Isaac Newton formule la mécanique classique dont les lois régissent le déplacement des objets macroscopiques. Au début du 20^{ème}, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne décrivent pas correctement le comportement de très petites particules comme les électrons, les noyaux d'atomes et les molécules. En fait leur comportement est régi par les lois de la mécanique quantique, précisément par l'équation fondamentale de cette dernière, dite l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

$$H(R, r, t) = i \frac{\partial \Psi(R, r, t)}{\partial t} \quad (\text{I.1})$$

Dans laquelle H représente l'opérateur Hamiltonien total du système à plusieurs corps et $\Psi(R, r, t)$ représente la fonction d'onde de toutes les coordonnées (nucléaires $\{R, N\}$, électroniques $r = \{r_i, i = 1, \dots, n\}$ et du temps (t) de tous les noyaux et les électrons contenus dans le système.

Pour un système non relativiste, indépendant du temps, on écrit l'équation de Schrödinger comme suit :

$$H\Psi(\{R_i\}, \{r_i\}) = E\Psi(\{R_i\}, \{r_i\}) \quad (\text{I.2})$$

Où E représente l'énergie totale du système. L'hamiltonien exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons, noyaux, ...etc.) [1].

$$H = T_e + T_N + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{I.3})$$

Où

$$T_e = - \sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \quad : \text{L'énergie cinétique des électrons.}$$

$$T_N = - \sum_I^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \quad : \text{L'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$V_{n-n} = \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad : \text{L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.}$$

$$V_{n-e} = - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \quad : \text{L'énergie potentielle d'attraction noyau - électrons}$$

$$V_{e-e} = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad : \text{L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons}$$

Dans ces expressions, \hbar est la constant de Planck h divisée par 2π , M_I et m_e désignent respectivement les masses du noyau I et de l'électron i , e est la charge de l'électron, $R_{I,j}$ et $r_{i,j}$ représentent respectivement les positions nucléaires et électroniques et Z_I et Z_J correspondent au numéro atomique des noyaux I et J . R_{IJ} , r_{IJ} et r_{iI} sont respectivement les distances inter-noyaux, inter-électrons et électron-noyau; $R_{IJ} = |R_{IJ}| = |R_I - R_J|$, $r_{IJ} = |r_{IJ}| = |r_I - r_J|$ et $r_{iI} = |r_i - R_I|$ et Le produit $4\pi\epsilon_0$ représente la permittivité du vide. Les opérateurs laplacien ∇_I^2 et ∇_i^2 comportent des dérivations par rapport aux coordonnées de $I^{\text{ième}}$ noyau et $i^{\text{ième}}$ électron, défini de la manière suivante :

$$\nabla_{i,I}^2 = \frac{\partial}{\partial x_{i,I}^2} + \frac{\partial}{\partial y_{i,I}^2} + \frac{\partial}{\partial z_{i,I}^2} \quad (\text{I.4})$$

Donc on peut écrire l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$\left[- \sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_I^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \right] \Psi(R_I, r_i) = E \Psi(R_I, r_i) \quad (\text{I.5})$$

I-1.3 Unités atomiques

Afin de faciliter les calculs, il est plus commode de travailler avec les unités atomiques que les unités du système international (SI), ces unités sont présentées dans le **Tableau I.1**.

Tableau I.1: Unité atomiques utilisée en DFT et leurs équivalant dans le système international (SI).

Grandeurs	Symbole	Unité SI	Unité atomique (u.a)
Masse de l'électron	m_e	$9,1096 \cdot 10^{-31}$ kg	1 u.a
Charge de l'électron	e	$-1,6022 \cdot 10^{-19}$ C	1 u.a
Moment cinétique	\hbar	$1,0646 \cdot 10^{-34}$ J.s	1 u.a
Longueur	$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar}{m_e e^2}$	$0,52918 \cdot 10^{-10}$ m	1 u.a = 1 Bohr
Energie	$E_0 = \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2}$	$4,3598 \cdot 10^{-18}$ J	1 u.a = 1 Hartree

Grace à l'utilisation de ces unités atomiques, l'équation de Schrödinger se simplifie sous la forme :

$$\left[-\sum_i^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_I^N \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \right] \Psi(R_I, r_i) = E \Psi(R_I, r_i) \quad (\text{I.6})$$

Toutes les propriétés observables du système électrons-noyaux sont contenues dans cette équation. Il suffit donc de la résoudre pour avoir accès aux états du système et à ses propriétés physiques.

Mais, une solution exacte de cette équation n'est possible que dans de très rares cas, car il s'agit de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système de $(N + n)$ corps en interaction (on trouve dans un cm^3 d'un solide cristallin près de 10^{22} atomes). La mécanique quantique ne dispose d'aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant de tels grands nombres de particules. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules en interaction, on doit faire des approximations.

I-1.4 Approximation de Born-Oppenheimer

L'idée de l'approximation de Born-Oppenheimer [2] est de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux atomiques. En effet, le rapport entre la masse de l'électron et

celle de n'importe quel noyau atomique est très faible (le plus léger de tous les noyaux, les protons (^1H), pèse environ 1800 fois plus que l'électron, et pour un noyau typique tel que le carbone, le rapport de masse dépasse 2.10^4 [3]). Alors les électrons se déplacent donc beaucoup plus rapidement que les noyaux atomiques (l'énergie cinétique des noyaux peut être négligée). Dans cette approximation, les électrons sont toujours dans leur état fondamental et ce, quel que soit la position des noyaux atomiques. Le problème passe donc d'un système $n + N$ de particules en interaction à un système de n électrons en interaction dans un potentiel extérieur génère par les noyaux. Les positions des noyaux atomiques ne sont plus que des paramètres dans la résolution du problème. Le terme d'interaction entre les noyaux n'intervient que dans le calcul de l'énergie totale du système, mais pas dans le calcul des fonctions d'ondes électroniques ($V_{n-n} = Cst$). L'Hamiltonien résultant de cette approximation n'est constitué alors que par des contributions de type électroniques ; mono-électroniques pour T_e et V_{e-n} ($V_{e-n} = V_{ext}$) et biélectroniques pour V_{e-e} et par conséquent il se nomme l'Hamiltonien électronique. Ce Hamiltonien décrit les mouvements des n électrons dans le champ électrostatique de N noyaux fixes (N charges positives fixes),

$$H_e = -\sum_i^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (I.7)$$

La solution de l'équation de Schrödinger avec ce Hamiltonien,

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (I.8)$$

avec Ψ_e et E_e l'état propre et l'énergie propre du système des n électrons.

L'énergie totale du système sera donc la somme de l'énergie électronique et l'énergie des noyaux :

$$E_{tot} = E_e + E_{noy} \quad (I.9)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est le premier pas vers la résolution de l'équation de Schrödinger, elle consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux. Le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe car l'équation de Schrödinger n'admet pas de solution analytique sauf dans des cas très simple comme celui de l'atome d'hydrogène. Par conséquent, des approximations supplémentaires sont nécessaires.

I-1.5 Approximation de Hartree

La difficulté à décrire les électrons en interaction dans l'équation (I.8), nous oblige à passer par d'autres approximations pour résoudre ce problème. En 1928, Hartree [4] fut le premier à proposer une approximation qui consiste à supposer que chaque électron se déplace de façon indépendante dans le champ moyen créé par les autres électrons et les noyaux. Donc cette approximation ramène le problème à n corps en interaction à celui d'un problème d'électrons indépendants. La fonction d'onde du système électronique Ψ_e s'écrit comme un produit de fonction d'onde mono-électronique $\varphi_i(r_i)$:

$$\Psi_e(r_1, r_2, \dots, r_n) = \prod_{i=1}^n \varphi_i(r_i) \quad (\text{I.10})$$

L'équation (I.8) est alors transformée en un système d'équations mono-électroniques :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{ext}(r, R) + V_{e-e}(r) \right) \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r_i) \quad (\text{I.11})$$

Cette équation est appelée équation de Hartree, où $V_{ext}(r, R)$ représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux, et $V_{e-e}(r) = V_H(r) = \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr'$ est le potentiel de Hartree associé à l'interaction coulombienne avec les autres électrons.

La densité d'électrons $n(r')$ dans l'expression du potentiel de Hartree est donnée par :

$$n(r') = \sum_{j=1}^n |\varphi_j(r')|^2 \quad (\text{I.12})$$

Où la somme est faite sur les n états mono-électroniques occupés.

Le fait d'écrire une relation telle que (I.11) va à l'encontre du principe d'exclusion de Pauli, c'est-à-dire on introduit une interaction de chaque électron avec lui-même, ce qui est incorrect.

I-1.6 Approximation Hartree-Fock (HF)

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est non complètement décrit. En 1930, Fock [5] a montré que la fonction d'onde de Hartree ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli car elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux

particules quelconques (les électrons sont des fermions donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques). Il a remplacé la fonction d'onde $\varphi_i(r_1, r_2, \dots, r_n)$ par un déterminant de Slater.

$$\Psi_e(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_1(r_2) & \cdots & \varphi_1(r_n) \\ \varphi_2(r_1) & \varphi_2(r_2) & \cdots & \varphi_2(r_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_n(r_1) & \varphi_n(r_2) & \cdots & \varphi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (\text{I.13})$$

Où

$\frac{1}{\sqrt{n!}}$ est la constante de normalisation.

La fonction Ψ_e donnée par l'équation (I.13) conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{ext}(r, R) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \int \frac{|\varphi_j(r')|^2}{|r-r'|} dr' \right) \varphi_i(r) - \underbrace{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \int \frac{\varphi_j(r) \varphi_j^*(r')}{|r-r'|} dr'}_{\text{Terme d'échange}} \varphi_i(r') = \varepsilon_i \varphi_i(r_i) \quad (\text{I.14})$$

Alors que la méthode de Hartree ne tient pas compte de l'impossibilité pour deux électrons de même spin d'être dans le même état quantique, la méthode de Hartree-Fock permet de combler cette lacune en introduisant ces effets quantiques désignés sous le terme d'échange (dernier terme de l'équation (I.14)). La différence entre l'énergie de l'état fondamental du système déterminée à partir (I.11) et celle déterminée à partir de (I.14) est l'énergie d'échange.

Rappelons que les interactions électrons-électrons sont décrites, dans ce modèle, comme les interactions de chaque électron avec un champ moyen dû aux autres électrons, ce qui revient à négliger la corrélation électronique. La différence entre l'énergie de l'état fondamental vraie et celle déterminée à partir de (I.14) est l'énergie de corrélation.

L'approche de Hartree-Fock donne de bons résultats quand il s'agit de traiter de petits systèmes à savoir les molécules, elle est donc souvent utilisée par les chimistes pour déterminer l'énergie de l'état fondamentale. Cependant, elle ne donne pas une bonne description pour les grands systèmes, car elle néglige les corrélations entre les électrons [6]. Il est donc nécessaire de définir un autre cadre théorique qui tient compte non seulement de l'échange mais également de la corrélation entre les électrons pour de tels systèmes.

I-1.7 L'approche de Thomas Fermi (TF)

En réalité, les premières tentatives d'utiliser la densité des électrons plutôt que la fonction d'onde dans les calculs de la structure électronique des systèmes atomiques et moléculaires sont presque aussi vieilles que la mécanique quantique elle-même et sont attribués aux premiers travaux de Llewellyn Thomas (1903-1992) [7] et Enrico Fermi (1901-1954) [8]. Le premier modèle élaboré, proposé indépendamment par Thomas et Fermi (en 1927), est le précurseur de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Thomas et Fermi ont proposé une approche pour la résolution de l'Hamiltonien mono-électronique basée non pas sur les fonctions d'ondes mais sur la densité électronique $n(r)$. Les électrons étant considérés non corrélés leur énergie cinétique peut être déduite à partir de l'approximation locale des électrons libres :

$$T_{\text{TF}}[n] = \int t[n(r)] dr \quad (\text{I.15})$$

Où $t[n(r)]$ représente la densité d'énergie cinétique d'un système d'électrons sans interaction de densité $n(r)$, variant suffisamment lentement dans l'espace, de sorte qu'un électron en position r voit un milieu homogène de densité $n(r)$, on peut alors écrire :

$$t[n(r)] = \frac{3}{5} n(r) E_F \quad (\text{I.16})$$

Et la densité totale du système :

$$n(r) = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_F \quad (\text{I.17})$$

Ceci nous amène à :

$$T_{\text{TF}}[n] = C_F \int n(r)^{5/3} dr \quad (\text{I.18})$$

avec $C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} (= 2.871 \text{ u. a.})$. Si cette expression de l'énergie cinétique est combinée avec les expressions classiques des énergies d'interaction électron-noyau et électron-électron, on obtient l'expression de Thomas-Fermi pour l'énergie totale du système à n électrons en interaction :

$$E_{TF} [n] = C_F \int n(r)^{5/3} dr + \int n(r) V_{ext} dr + \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (I.19)$$

Bien que cela soit une importante première étape, la précision de l'équation de Thomas Fermi reste cependant limitée, parce que la fonctionnelle de l'énergie cinétique résultante est approximée mais aussi parce que cette méthode ne tient pas compte de l'énergie d'échange des électrons, conséquence du principe de Pauli, ni de la corrélation électronique (néglige complètement les effets d'échange et de corrélation). Un peu plus tard et dans l'esprit de l'approximation de Thomas-Fermi, Dirac (1930) [9], a proposé d'ajouter un terme de correction représentant les effets d'échange à la fonctionnelle de Thomas-Fermi. Ce terme de Dirac provient de la densité d'énergie d'échange de gaz homogène d'électrons :

$$E_x [n] = -C_x \int n(r)^{4/3} dr \quad (I.20)$$

avec $C_x = 3(3/\pi)^{1/3}/4$ (≈ 0.739 u.a). L'énergie de Thomas-Fermi-Dirac (TFD) est alors :

$$E_{TFD} [n] = C_F \int n(r)^{5/3} dr + \int n(r) V_{ext} dr + \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' - C_x \int n(r)^{4/3} dr \quad (I.21)$$

L'expression de l'énergie $E_{TFD}[n]$ lui manque un terme supplémentaire qui doit inclure les effets de corrélation électronique. Par exemple, on peut ajouter à l'expression de $E_{TFD}[n]$ le terme de l'énergie de corrélation proposé par Wigner (1938) [10] :

$$E_c [n] = -0.056 \int \frac{n(r)^{4/3}}{(0.079 + n(r)^{1/3})} dr \quad (I.22)$$

On écrit alors, l'énergie totale dans le formalisme de TFD comme :

$$E_{TFD} [n] = C_F \int n(r)^{5/3} dr + \int n(r) V_{ext} dr + \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' - C_x \int n(r)^{4/3} dr + E_c [n] \quad (I.23)$$

Tous ces travaux ont été essentiels pour le développement de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT).

I-1.8 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

La DFT appropriée au traitement des solides est développée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn en 1964 sur la base de leurs théorèmes reposant sur l'idée d'une description du

potentiel externe $V_{ext}(r)$, et à travers lui l'énergie totale, comme fonctionnelle unique de la densité $n(r)$, une grandeur adoptée comme variable de base de la DFT. L'étude de Hohenberg-Kohn prolonge la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas-Fermi. Cette étude est applicable pour tout système de N électrons en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$ et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article de 1964 [11]. Ces deux théorèmes sont donnés comme suit :

Théorème 1 :

Le premier théorème de Hohenberg-Kohn s'énonce de la manière suivante :

« *The external potential $V_{ext}(r)$ is (to within a constant) a unique functional of $n(r)$; since in turn $V_{ext}(r)$ fixes the Hamiltonian, we see that the full many particle ground state is a unique functional of $n(r)$ ».*

Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$, le potentiel $V_{ext}(r)$ est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité $n_0(r)$ de la particule dans son état fondamental. Comme $V_{ext}(r)$ définit à son tour l'Hamiltonien H , toutes les propriétés de l'état fondamental à plusieurs particules sont déterminées par $n_0(r)$.

La démonstration de ce 1^{er} théorème est simple. Soit deux potentiels externes $V_{ext}(r)$ et $V'_{ext}(r)$ différents $V_{ext}(r) \neq V'_{ext}(r) + Cste$ donnant lieu à la même $n(r)$; $n(r) \rightarrow V_{ext}(r) \rightarrow H \rightarrow H = (T_e + V_{ext} + V_{e-e}) \rightarrow \Psi$ et $n(r) \rightarrow V'_{ext}(r) \rightarrow H' \rightarrow H' = (T_e + V'_{ext} + V_{e-e}) \rightarrow \Psi'$. Les fonctions d'ondes Ψ et Ψ' sont supposées pour avoir la même densité de l'état fondamental. Utilisant le principe variationnel de Rayleigh-Ritz's nous avons:

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | (H' + V_{ext}(r) - V'_{ext}(r)) | \Psi' \rangle \quad (\text{I.24})$$

$$E < E' + \int n'(r) [V_{ext}(r) - V'_{ext}(r)] dr \quad (\text{I.25})$$

D'autre part on peut écrire aussi :

$$E' = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | H' | \Psi \rangle = \langle \Psi | (H + V'_{ext}(r) - V_{ext}(r)) | \Psi \rangle \quad (\text{I.26})$$

$$E' < E + \int n(r) [V'_{ext}(r) - V_{ext}(r)] dr \quad (\text{I.27})$$

$|\Psi\rangle$ et $|\Psi'\rangle$ sont utilisées comme fonctions d'essais avec H et H' . L'addition de (I.25) et (I.27) conduit à la contradiction suivante :

$$E + E' < E' + E \quad (I.28)$$

Par conséquent, il existe une seule densité électronique pour l'état fondamental. D'après ce théorème la variable de base n'est plus nécessairement la fonction d'onde ; la variable de base est désormais la densité électronique $n(r)$ qui décrit complètement l'état fondamental et toutes ses propriétés, ceci conduit à la formulation du second théorème de Hohenberg et Kohn.

Théorème 2 :

Le 2^{ème} théorème de Hohenberg-Kohn s'énonce de la manière suivante :

« Il existe une fonctionnelle universelle $E[n]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $n(r)$, valide pour tout potentiel externe $V_{ext}(r)$. Pour chaque $V_{ext}(r)$ particulier, l'énergie exacte de l'état fondamental du système est le minimum global de cette fonctionnelle et la densité $n(r)$ qui minimise la fonctionnelle de l'énergie est la densité exacte de l'état fondamental ».

Le second théorème montre d'une part, qu'il est possible d'écrire l'énergie du système comme une fonctionnelle de la densité électronique et d'autre part, que cette énergie obéit au principe variationnel. On a donc :

$$E[n] = F_{HK}[n] + \int V_{ext}(r)n(r)dr \quad (I.29)$$

avec

$$F_{HK}[n(r)] = \langle \Psi[n] | (T + V_{e-e}) | \Psi[n] \rangle = T[n(r)] + V_{e-e}[n(r)] \quad (I.30)$$

$F_{HK}[n(r)]$ est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn composée de $T[n(r)]$ l'énergie cinétique et V_{e-e} l'interaction électron-électron.

Le terme $\int V_{ext}(r)n(r)dr$ représente l'interaction noyaux-électrons.

En conclusion, les deux théorèmes proposés par Hohenberg et Kohn permettent de déplacer le problème posé par la résolution d'une équation de Schrödinger multiélectronique. En effet, la méthode DFT nous enseigne que si la forme de la fonctionnelle est connue, il est relativement aisé, pour un potentiel externe donné, de déterminer l'énergie de l'état fondamental. Le problème qui se pose est alors la formulation de la fonctionnelle $F_{HK}[n(r)]$ et en particulier l'expression de l'énergie cinétique $T[n(r)]$. En effet, il n'est pas possible,

pour un système de n électrons en interaction, de trouver une expression analytique à la fonctionnelle de l'énergie cinétique.

I-1.9 Les équations de Kohn-Sham

L'idée de Walter Kohn et Lu Sham [12] en 1965 est de ramener le système de n électrons interagissant à un système fictif de n électrons indépendants (sans interaction) de même densité électronique. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. On passe ainsi d'un problème avec une fonction d'onde $\Psi_e(r)$ à n électrons à un problème à n fonctions d'ondes mono-électroniques $\varphi(r)$ appelées orbitales de Kohn-Sham.

Le choix de Kohn et sham de se référer à un système fictif de n électrons sans interaction implique la résolution de n équations de Schrödinger « mono électroniques ». Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes. Les équations de Kohn-Sham comprennent deux étapes :

Premièrement

$$T[n(r)] = T_s[n(r)] + (T[n(r)] - T_s[n(r)]) \quad (\text{I.31})$$

Où $T_s[n(r)]$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction. On ne connaît pas l'expression de T_s en fonction de $n(r)$, on sait en revanche la calculer en réintroduisant une description orbitale.

$$T_s[n(r)] = \sum_i^n \int \left(\varphi_i^*(r) \left[-\frac{\nabla^2}{2} \right] \varphi_i(r) \right) dr \quad (\text{I.32})$$

Deuxièmement

$$V_{e-e}[n(r)] = E_H[n(r)] + (V_{e-e}[n(r)] - E_H[n(r)]) \quad (\text{I.33})$$

$E_H[n(r)]$ est l'énergie coulombienne d'interaction électron-électron, ou encore l'énergie de Hartree qui s'écrit :

$$E_H[n(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{I.34})$$

Finalement, $F_{HK}[n(r)]$ se sépare en trois parties :

$$F_{HK}[n(r)] = T_s[n(r)] + E_H[n(r)] + E_{XC}[n(r)] \quad (\text{I.35})$$

Où on définit le terme d'échange et de corrélation comme :

$$E_{XC}[n(r)] = \{V_{e-e}[n(r)] - E_H[n(r)]\} + \{T[n(r)] - T_s[n(r)]\} \quad (\text{I.36})$$

$E_{XC}[n(r)]$ Comprend la correction à l'énergie cinétique pour un gaz d'électrons en interaction et la correction à l'énergie de Hartree dans l'interaction électron-électron. Donc la fonctionnelle de la densité définie par l'équation (I.29) s'écrit comme :

$$E[n(r)] = T_s[n(r)] + \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int V_{ext}(r)n(r)dr + E_{XC}[n(r)] \quad (I.37)$$

En appliquant le principe variationnel à cette fonctionnelle on trouve :

$$\frac{\partial E[n(r)]}{\partial n(r)} = \frac{\partial T_s[n(r)]}{\partial n(r)} + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + V_{ext}(r) + \frac{\partial E_{XC}[n(r)]}{\partial n(r)} \quad (I.38)$$

La détermination de l'état fondamentale du système revient alors à résoudre un ensemble d'équations appelées équations de Kohn –Sham.

$$\left[-\frac{\nabla_i^2}{2} + V_{ext}(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\partial E_{XC}[n(r)]}{\partial n(r)} \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) , i = 1, \dots, n \quad (I.39)$$

Ces équations diffèrent des équations de Hartree par le terme $\frac{\partial E_{XC}[n(r)]}{\partial n(r)} = V_{XC}(r)$, encore appelé potentiel d'échange-corrélation. On peut encore réécrire ces équations sous la forme :

$$\left[-\frac{\nabla_i^2}{2} + V_{eff}(r) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (I.40)$$

avec

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + V_{XC}(r) \quad (I.41)$$

Et

$$n(r) = \sum_i^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (I.42)$$

L'équation (I.40) peut être vue comme une équation de Schrödinger à une particule où le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif défini en (I.41). Ces équations doivent être résolues de façon itérative et permettent d'établir une correspondance entre le problème à n électrons interagissant et évoluant dans un potentiel extérieur V_{ext} et le problème fictif beaucoup plus simple de n électrons n'interagissant pas et évoluant dans un potentiel effectif V_{eff} . Par construction, la densité du système fictif est la même que la densité associée à l'état fondamental du problème réel. D'un point de vue pratique on part d'un potentiel effectif V_{eff} , on calcule les fonctions φ_i en résolvant l'équation (I.40). On en

déduit la densité $n(r)$ à partir de l'équation (I.42), puis un nouveau potentiel effectif à partir de l'équation (I.41), qui est en général différent du potentiel d'entrée. Ce procédé est itéré jusqu'à ce que l'auto-cohérence soit atteinte (V_{eff} ne varie plus). En principe, si l'expression exacte de $E_{XC}[n(r)]$ était connue, la densité $n(r)$ et l'énergie totale E seraient exactes. Malheureusement, comme il est impossible de donner une expression de $E_{XC}[n(r)]$ il est indispensable de faire recourir à une approximation pour définir la fonctionnelle $E_{XC}[n(r)]$. La **Figure I.1** ci-dessous décrit de façon synthétique le schéma itératif permettant la résolution des équations de Kohn-Sham.

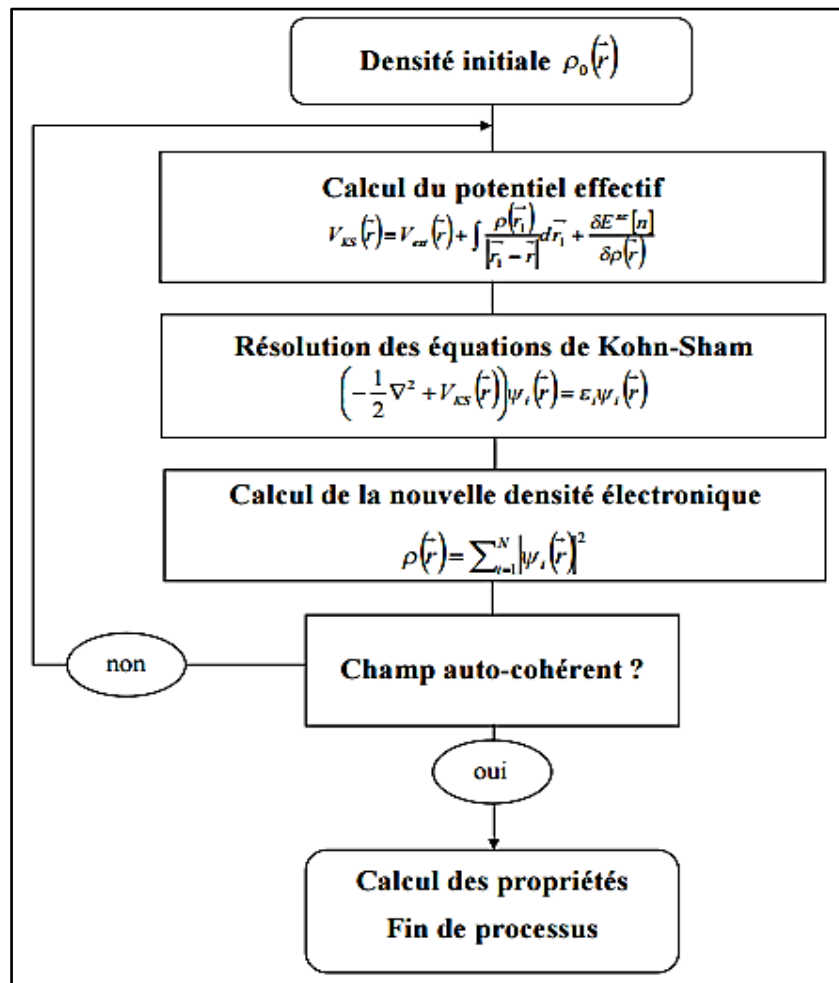


Figure I.1 : Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations Kohn-Sham [13].

I-1.10 Approximations pour le terme d'échange et de corrélation

I-1.10.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale découle directement du modèle du gaz homogène d'électrons. Son idée principale est de considérer un système électronique inhomogène

comme étant localement homogène, puis d'utiliser l'énergie d'échange et de corrélation correspondante à un gaz homogène d'électrons qu'est le seul système pour lequel la forme d'énergie d'échange-corrélation est connue avec exactitude. En première approximation, la LDA consiste à considérer la densité $n(r)$ comme étant localement constante et uniforme. L'influence des variations de la densité autour d'un point r sur l'échange-corrélation est négligée ; seule la densité est prise en compte dans la fonctionnelle et ses variations sont négligées. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA} [n(r)] = \int n(r) \varepsilon_{XC} [n(r)] dr \quad (I.43)$$

Où $\varepsilon_{XC}[n(r)]$ désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité $n(r)$ et Le potentiel d'échange-corrélation $V_{XC}(r)$ devient :

$$V_{XC}^{LDA}(r) = \frac{\partial E_{XC}^{LDA} [n(r)]}{\partial n(r)} = \varepsilon_{XC} [n(r)] + n(r) \frac{\partial \varepsilon_{XC} [n(r)]}{\partial n(r)} \quad (I.44)$$

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors :

$$\left[-\frac{\nabla_i^2}{2} + V_{e-n}(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + V_{XC}^{LDA}(r) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (I.45)$$

La fonction $\varepsilon_{XC}[n(r)]$ peut être séparée en un terme d'échange $\varepsilon_X[n(r)]$ et un terme de corrélation $\varepsilon_C[n(r)]$ comme suit :

$$\varepsilon_{XC} [n(r)] = \varepsilon_C [n(r)] + \varepsilon_X [n(r)] \quad (I.46)$$

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [9] :

$$\varepsilon_X [n(r)] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} n(r) \right)^{\frac{1}{3}} = -\frac{0.4581}{r_s} u.a \quad (I.47)$$

avec $n(r) = \left(\frac{3}{4\pi r_s^3} \right)$ et r_s e la distance inter électrons moyenne

La méthode X_α proposée par Slater [14], peut être considéré comme étant une LDA où l'énergie de corrélation est négligée et la partie d'échange est donnée par :

$$\varepsilon_x [n(r)] = -\frac{9}{8} \alpha \left(\frac{3}{\pi} n(r) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I.48})$$

Pour, $\alpha = 2/3$ celle-ci est identique à l'expression de Dirac (I.47). La méthode X_α originale utilise $\alpha = 1$, mais une valeur de $3/4$ a été montrée pour donner un meilleur accord et de bons résultats pour les systèmes atomiques et les moléculaires.

Pour la partie de corrélation, aucune expression analytique explicite de ce type n'est connue. Plusieurs paramétrisations différentes ont été proposées depuis le début des années 1970 ; Barth et Hedin (1972) [15], Vosko et al (1980) [16], et Perdew et Zunger (1981) [17], etc. Les résultats les plus précis sont basés sur les simulations de Monte-Carlo quantiques de Ceperley et Alder [18].

I-1.10.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approche LDA est fondée sur le modèle du gaz d'électrons homogène et supposant donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale (Locale). La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée consistant à tenir compte des variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA, generalized Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA} [n(r)] = \int n(r) \varepsilon_{xc} [n(r), \nabla n(r)] dr \quad (\text{I.49})$$

Il existe de nombreuses expressions pour décrire la fonctionnelle GGA suivant le choix de $\varepsilon_{xc} [n(r), \nabla n(r)]$ comme les formes de Becke(B88) [19], de Perdew-Wang (PW91) [20] et de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [21]. Dans cette étude, nous avons opté pour la forme proposée par Perdew-Burke-Enzerhof (PBE) car elle ne contient aucun paramétrage particulier et elle donne souvent pour la plus part des propriétés visées des résultats plus proches à l'expérimentale que d'autres fonctionnelles.

Pratiquement, toutes les fonctionnelles GGA, cités ci-dessus, permettent une amélioration par rapport à la LDA, mais, il faut cependant, noter que l'approximation GGA ne

mène pas obligatoirement à de meilleurs résultats que la LDA, tout dépend de la propriété que l'on calcule et du système que l'on traite.

I-1.10.3-Les fonctionnelles hybrides

L'emploi de la LDA ou de la GGA dans le cadre de la DFT permet une description étonnamment précise de la plupart des propriétés des solides et des molécules. Cependant, l'utilisation de ces deux approximations génère encore quelques erreurs significatives notamment lors du calcul de l'énergie fondamentale de petites molécules et du gap énergétique de systèmes étendus.

Afin de compenser ces failles, une nouvelle génération de fonctionnelles a été récemment élaborée. Dans ces modèles, la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation fait appel à la fois à des termes issus des méthodes Hartree-Fock et à d'autres issus du formalisme de la DFT (LDA ou GGA), d'où leur appellation de fonctionnelles hybrides.

Actuellement, les fonctionnelles hybrides les plus courantes sont PBE0, HSE03, HSE06 et B3LYP [22-24]. Selon la proportion de termes HF/DFT utilisés pour générer une fonctionnelle, celle-ci sera plus ou moins adaptée au calcul d'une propriété précise [25].

L'emploi de telles fonctionnelles permet de se rapprocher mieux des données expérimentales connues, tels que les paramètres de maille ou encore le gap énergétique de certains systèmes [25]. De manière générale, les fonctionnelles hybrides sont particulièrement efficaces pour la description de molécules et des matériaux isolants, semi-conducteurs et les oxydes des métaux de transitions. Leur inconvénient majeur est que de tels calculs sont généralement plus gourmands en ressources informatiques que pour les fonctionnelles classiques, du fait de l'incorporation de termes Hartree-Fock.

I-1.11 Les systèmes périodiques et théorème de Bloch

Un système périodique peut être décrit comme un ensemble d'unités élémentaires, qui se répètent par translation suivant les trois directions de l'espace. Ainsi, si l'on définit un vecteur de translation du réseau direct $\vec{R}_l(l_1, l_2, l_3)$ au sein du repère $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ tel que :

$$\vec{R} = l_1\vec{a} + l_2\vec{b} + l_3\vec{c} \quad (\text{I.50})$$

On peut partitionner le système en un nombre infini de mailles élémentaires, de sorte que:

$$\vec{r} = \vec{r} + \vec{R} \quad (\text{I.51})$$

Par conséquent, le potentiel effectif, la densité électronique et les fonctions d'ondes au sein des équations de Kohn et Sham seront également définis comme :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{eff}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{I.52})$$

$$n(\vec{r}) = n(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{I.53})$$

$$\varphi_i(\vec{r}) = \varphi_i(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{I.54})$$

Cette considération va « alléger » grandement le calcul des propriétés d'un solide : au lieu de considérer le système dans sa totalité, on se focalisera uniquement sur une zone limitée de l'espace : la maille élémentaire, définie par les vecteurs $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$. On passe ainsi de l'étude d'un système de taille infinie à celle d'une maille élémentaire de taille finie.

Le théorème de Bloch illustre cette invariance du système par symétrie de translation, la fonction d'onde est alors écrite comme le produit d'une fonction périodique, u_j^k propre au réseau, et d'une onde plane, qui traduit la translation de réseau.

$$\varphi_j^k(\vec{r}) = u_j^k(\vec{r}) e^{i(\vec{K} \cdot \vec{r})} \quad (\text{I.55})$$

$$u_j^k(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \tilde{u}(\vec{G}) e^{i(\vec{G} \cdot \vec{r})} \quad (\text{I.56})$$

Dans ces expressions, les vecteurs \vec{G} et \vec{K} sont définis dans l'espace réciproque au sein de la première zone de Brillouin. Le vecteur d'onde \vec{K} est un nombre quantique, propre aux orbitales de Bloch. La résolution des équations de Kohn et Sham au sein d'un système périodique se fait nécessairement pour un nombre fini de points \vec{K} obtenu par un échantillonnage de la ZB qui permet de reproduire fidèlement sa symétrie.

En fait, différentes méthodes d'échantillonnage de la ZB ont été proposées, on cite comme exemple : la méthode de Monkhorst et Pack [26], la méthode de Evarestov et smirnov [27], la méthode de Chadi et Cohen [28] et la méthode de Joannopoulos et Cohen [29]. Dans cette étude, la méthode d'échantillonnage proposée par Monkhorst et Pack sera adoptée.

I-1.12 La base d'onde plane

Les bases d'ondes planes, associées à des conditions aux limites périodiques, sont souvent adaptées à l'étude des solides dans la mesure où elles satisfont par construction le théorème de Bloch. La décomposition en ondes planes des fonctions d'ondes $\varphi_j^k(\vec{r})$ consiste à exprimer ces fonctions d'onde à l'aide de séries de Fourier :

$$\varphi_j^k(\vec{r}) = \Omega^{-1/2} \sum_{\vec{G}} C_j^k(\vec{G}) e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (\text{I.57})$$

Théoriquement, il faudrait utiliser une base infinie d'ondes planes, mais en pratique, le développement en série est tronqué à un certain terme qui est défini par l'énergie de coupure E_{cut} . Plus précisément, on se limite aux ondes planes ayant une énergie cinétique inférieure à E_{cut} .

$$\frac{\hbar^2}{2m} |K + G| < E_{cut} \quad (\text{I.58})$$

Une augmentation de E_{cut} permet d'étendre la base et d'améliorer ainsi la précision du calcul, mais conduit évidemment à une augmentation du temps de calcul. L'énergie de coupure minimale permettant un traitement correct du problème dépend du pseudo-potentiel (voir **section I-1.13**) utilisé et du système étudié, de sorte qu'il est nécessaire d'effectuer des études de convergence avant d'interpréter les résultats [30].

I-1.13 Les pseudo-potentiels

Dans les molécules et les composées solides, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans les liaisons chimiques, les électrons du cœur, qui sont sur les couches les plus profondes et proches du noyau, sont très peu sensible à l'environnement, en outre elles sont difficiles à représenter sur une base d'onde planes car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour du noyau. On peut donc regrouper les électrons du cœur avec les noyaux, pour former des ions rigides, dont les états électroniques resteront inchangés quel que soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé ; c'est l'approximation du cœur gelé [31]. On peut aller plus loin en remplaçant l'interaction des électrons de valence avec l'ensemble {noyau et électrons de cœur} par un potentiel effectif, beaucoup moins attractif que le potentiel créé par le noyau avec tous les électrons, c'est ce potentiel effectif qu'on appelle un pseudo potentiel, voir la **Figure I.2**.

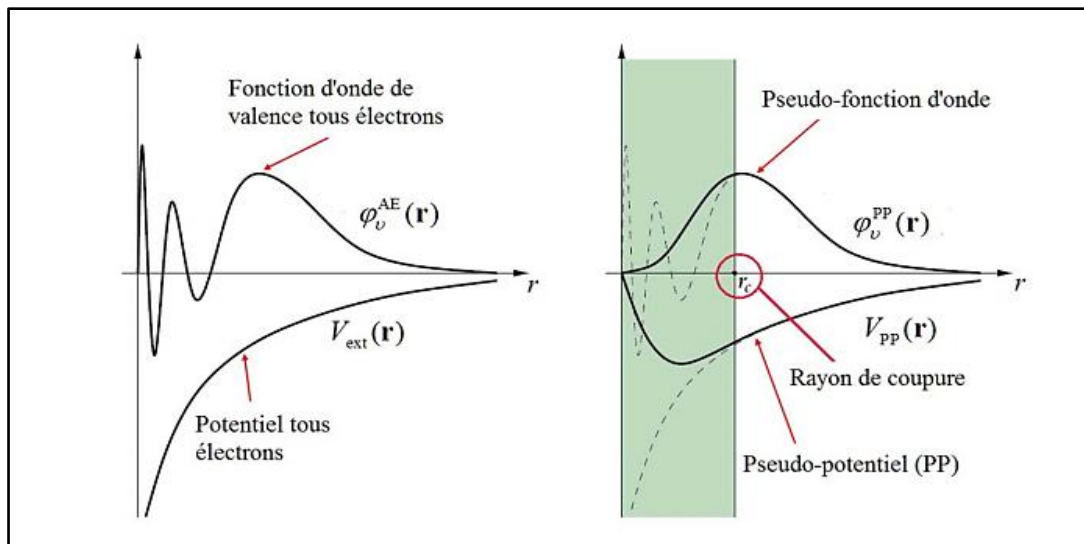


Figure I.2 : Illustration schématisant le potentiel de tout-électron et pseudo-électron et leurs fonctions d'ondes correspondantes [32].

La **Figure I.2** montre les variations de la fonction d'onde et du potentiel dans les deux régions atomiques en fonction de distance (r) du noyau, et la corrélation qui existe entre les deux méthodes tout-électron (full potentiel FP) et pseudo-électron (pseudo potentiel et PP) à partir d'une certaine distance du cœur, cette distance est connue sous le nom rayon de coupure r_c . À l'intérieur d'un rayon de coupure la fonction d'onde est remplacée par une pseudo-fonction d'onde conçue pour simplifier les calculs ; à l'extérieur de cette sphère, la fonction d'onde exacte et la pseudo-fonction doivent coïncider dans le calcul d'un état atomique donné.

Le pseudo-potential permet donc de réduire le nombre d'électrons à prendre en compte dans le calcul et aussi de réduire le nombre d'ondes planes nécessaires à la description des fonctions d'ondes du solide. Ceci conduit à réduire le volume de calcul et d'abrégé le temps d'exécution.

Il existe trois grands types de pseudo-potentials, qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients :

- Les pseudo-potentials à norme conservée introduit par Humman et *al.* [33].
- Les pseudo-potentials Ultra-doux introduit par Vanderbilt [34].
- Les pseudo-potentials Dual-space Gaussien introduit par Goedecker et *al.* [35].

I-1.14 Code de calcul : CASTEP

L'ensemble des calculs présentés dans manuscrit ont été réalisés en utilisant un code de modélisation numérique appelé CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) [36]. Ce code a été développé à l'origine en 1988 par Payne et al. [37]. Il s'agit d'un code de calcul ab initio et il fait partie d'un ensemble de logiciels de simulation numériques nommé Materials Studio (MS) et commercialisés par Dassault systèmes Biovia ©. CASTEP est développé dans le groupe de la théorie de la matière condensée à l'Université de Cambridge, Royaume-Uni, c'est un programme qui emploie la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) pour simuler les propriétés des solides, et peut prédire les propriétés, y compris les constantes élastiques, les propriétés structurales, les diagrammes de bande d'énergie, les densités d'états électroniques, les densités de charge et les propriétés optiques ainsi que les propriétés vibrationnelles et thermodynamiques. Ce code sert à simuler l'énergie totale par intégration spéciale des K points dans la première zone de Brillouin avec une base d'ondes planes pour l'expansion des fonctions d'ondes et la sommation dans cette zone s'effectue sur les vecteurs d'ondes produits par la méthode de Monkhorst et Pack [26].

CASTEP fonctionne sous Windows et Linux. Une interface graphique conforme aux normes Microsoft Windows, permet à l'utilisateur d'interagir avec des modèles graphiques 3D, de configurer les calculs et d'analyser les résultats à travers des boîtes de dialogue simple et familier à tout utilisateur de Windows.

I-2 Les propriétés élastiques

L'élasticité traite la relation entre déformations et contraintes d'un solide sous l'influence des forces externes. Elle est liée à plusieurs propriétés fondamentales de l'état solide, telles que l'équation d'état (EOS), la chaleur spécifique, la dilatation thermique, la température de Debye et le point de fusion...etc [38].

I-2.1 Tenseurs des constants élastiques

I-2.1.1 Le tenseur des contraintes

La contrainte est par définition, la force qui s'exerce sur l'unité de surface du solide. Le tenseur des contraintes noté, est également représenté par une matrice (9 Composantes) comme suit [39] :

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (\text{I.59})$$

Dans la notation σ_{ij} l'indice i indique la direction de la force, et l'indice j réfère la normale au plan sur lequel s'applique la force (voir **Figure I.3**, ci - dessous), par exemple la contrainte σ_{xy} est la force appliquée dans la direction x sur une surface unitaire d'un plan dont la normal est y .

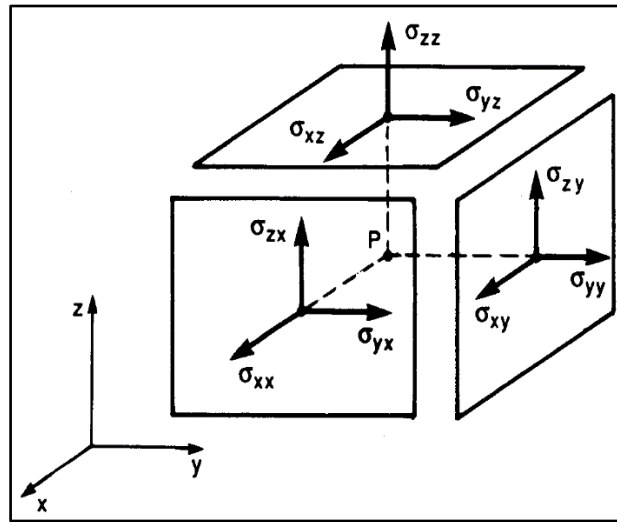


Figure I.3: Les composantes du tenseur des contraintes [40].

En raison de la symétrie du tenseur de contrainte, $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ le nombre de leurs composantes indépendantes se réduit à 6, trois composantes normales (traction ou compression) σ_{11}, σ_{22} et σ_{33} , et trois composantes tangentielles (cisaillement) $\sigma_{12} = \sigma_{21}, \sigma_{13} = \sigma_{31}, \sigma_{23} = \sigma_{32}$

Les composantes σ_{ii} sont appelées contraintes normales (traction ou compression), car elles agissent perpendiculairement à une facette de normale O_x, O_y ou O_z . Les éléments σ_{ij} avec $i \neq j$ sont les contraintes tangentielles (cisaillement) puisque elles agissent dans le plan de la surface. Les composantes de la contrainte ont la dimension d'une force par unité de surface ou d'une énergie par unité de volume.

I-2.1.2 Le tenseur de déformation

La déformation est la modification du volume, ou la forme d'un solide sous l'action des forces extérieures sans que sa masse change. Les déformations sont mesurées à partir d'une position donnée initiale (position de repos), dans laquelle aucune force n'est appliquée à l'objet [40]. La déformation est un tenseur de second ordre symétrique $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$ et généralement on l'écrit sous forme matricielle :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (\text{I.60})$$

Les éléments du tenseur des déformations ε_{ij} sont définis d'une façon générale par la relation suivante [39] :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (\text{I.61})$$

Les composantes diagonales du tenseur ε_{ii} représentent les allongements (ou les compressions), et expriment un changement de longueur dans les directions x, y ou z alors que les autres composantes sont les déformations de cisaillement ε_{ij} qui est définie comme étant les variations d'angles entre les axes Ox, Oy et Oz . Les composantes de la déformation sont des rapports de longueurs et par conséquent ils n'ont donc pas de dimension.

I-2.2 Elasticité et loi de Hooke des solides isotropes

Les propriétés élastiques d'un matériau sont décrites par une relation constitutive liant les déformations et les contraintes. Une approximation très largement utilisée est celle de la réponse linéaire introduite par Hooke, valable dans la limite des faibles déformations pour les matériaux isotropes (un matériau isotrope toutes les directions sont identiques), Cette approximation suppose la proportionnalité entre contrainte et déformation.

La courbe de déformation d'un solide isotrope traduit la relation entre les contraintes mécaniques (σ) et les déformations (ε). La forme typique pour la traction uni-axiale d'une éprouvette cylindrique est montrée dans la **Figure I.4**. On distingue deux domaines de déformation :

- le domaine élastique : ou la déformation est réversible, le milieu retourne à son état initial lorsque l'on supprime les sollicitations, est cette déformation est linéaire
- le domaine plastique : la déformation non linéaire est irréversible aux plus grandes déformations du matériau. Quand les forces appliquées sur l'objet dépassent une certaine limite, celui-ci change de forme, mais ne retrouve pas sa forme initiale quand les forces extérieures sont retirées.

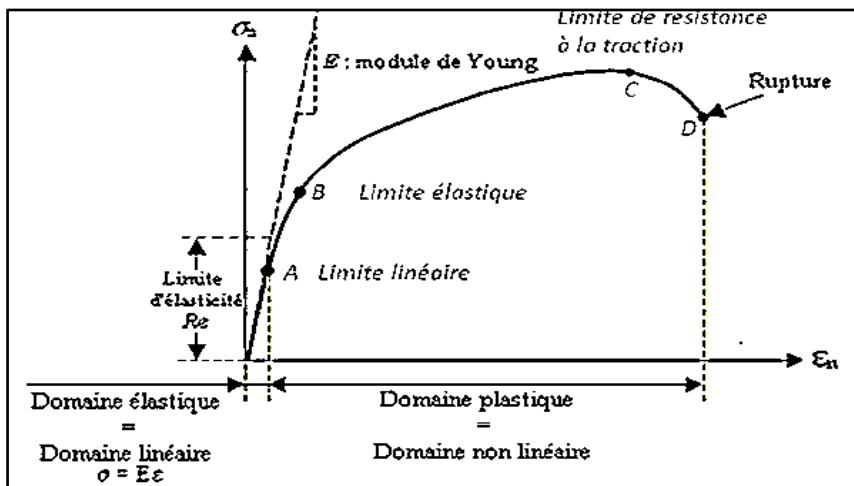


Figure I.4: Courbe d'essai de traction [41].

En théorie de l'élasticité linéaire, il existe une relation linéaire entre σ et ϵ donnée par la loi de Hooke généralisée [42] :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl} \tag{I.62}$$

avec $i, j, k, l = 1, 2, 3$ et C_{ijkl} est un tenseur d'ordre 4 appelé tenseur de rigidité élastique et il définit les constantes élastiques du matériau.

On peut définir de façon réciproque le tenseur des constantes de déformabilités (tenseur des souplesses) S_{ijkl} par la relation suivante :

$$\epsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl} \tag{I.63}$$

Le nombre de combinaisons possibles de quatre indices $ijkl$ est de $3^4 = 81$ composantes. Les symétries de σ et ϵ ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ et $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$), font en sorte que $C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{ijlk} = C_{jilk}$ (ainsi, $S_{ijkl} = S_{jikl} = S_{ijlk} = S_{jilk}$), ce qui permet de réduire le nombre de composantes indépendantes de C_{ijkl} à 36 (matrice de 6×6 composantes). Pour simplifier l'écriture

matricielle des composantes des rigidités, Voigt [43] a proposé de remplacer les paires ij par I et kl par J , dont les deux indices I et J varient entre 1 et 6.

Tableau I.2: relation de passage de la notation tenseuriel (ij,kl) vers la notation matriciel (I,J) [43].

Tenseur (ij,kl)	11	22	33	23	32	13	31	12	21
Matrice (I,J)	1	2	3	4	4	5	5	6	6

Ainsi, la loi de Hooke se met sous la forme matricielle suivante :

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix}}_{\text{Constantes d'élasticité}} \underbrace{\begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix}}_{\text{Déformation}} \tag{I.64}$$

$$\underbrace{\begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix}}_{\text{Déformation}} = \underbrace{\begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\ S_{41} & S_{42} & S_{43} & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ S_{51} & S_{52} & S_{53} & S_{54} & S_{55} & S_{56} \\ S_{61} & S_{62} & S_{63} & S_{64} & S_{65} & S_{66} \end{pmatrix}}_{\text{constantes de déformabilités}} \underbrace{\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix}}_{\text{Contraintes}} \tag{I.65}$$

Le nombre des constantes élastique C_{IJ} (ou S_{IJ}) indépendantes nécessaires à la description du comportement élastique d'un solide cristallin dépend de sa symétrie. Le **Tableau I.3** donne les sept systèmes cristallins et le nombre de constantes d'élasticité indépendantes, nécessaires à la description de leur comportement élastique.

Tableau I.3: Le nombre des constantes élastiques indépendant pour différente structure cristalline.

Systèmes cristallins	Côtés de la maille	Angles	C_{IJ}
Triclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	21
Monoclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	13
Orthorhombique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	9
Rhomboédrique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	7-6
Tétraгонаle	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	7-6
Hexagonale	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120$	5
Cubique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	3

I-2.3 Elasticité des cristaux à symétrie cubique

Les matériaux possédant une symétrie cubique, sont caractérisés par trois constantes élastiques indépendantes, $C_{11} = C_{12} = C_{44}$, vu que $C_{11} = C_{22} = C_{33}$, $C_{12} = C_{23} = C_{31}$, $C_{44} = C_{55} = C_{66}$, et toutes les autres constantes sont nulles. Le tenseur des constantes élastiques s'écrit sous la forme suivante [44] :

$$C_{IJ} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad (\text{I.66})$$

$$S_{IJ} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} \end{pmatrix} \quad (\text{I.67})$$

Les C_{IJ} et S_{IJ} sont reliés entre eux par les relations suivantes [40] :

$$S_{11} = \frac{(C_{11} + C_{12})}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})} \quad (\text{I.68}); \quad S_{12} = \frac{-C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})} \quad (\text{I.69}); \quad S_{44} = \frac{1}{C_{44}} \quad (\text{I.70})$$

$$C_{11} = \frac{(S_{11} + S_{12})}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})} \quad (\text{I.71}); \quad C_{12} = \frac{-S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})} \quad (\text{I.72}); \quad C_{44} = \frac{1}{S_{44}} \quad (\text{I.73})$$

I-2.4 Conditions de stabilité mécanique

Les conditions de stabilité mécaniques sont obtenues en imposant que les valeurs propres de la matrice (I.66) soient positives [44, 45]. Pour un cristal à symétrie cubique cela donne :

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} > C_{12}, C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (\text{I.74})$$

I-2.5 Les grandeurs élastiques des solides

Pour obtenir les modules d'élasticité des solides polycristallins, on utilise deux approches définies par Voigt en 1928 [43] et Reuss en 1929 [46].

Les modules de Voigt correspondent à faire une moyenne sur la relation de Hooke (C_{IJ}) sur toutes les orientations possibles des grains, elles reposent sur l'hypothèse que la déformation est uniforme dans chaque grain.

Les modules de Reuss correspondent à faire une moyenne sur la relation inverse (S_{IJ}), elle repose sur l'hypothèse que la contrainte est uniforme dans chaque grain.

Dans ces deux approches on présente ici quelques modules qui caractérisent la réponse élastiques d'un matériau.

I-2.5.1 Le module de compressibilité

Le module de compressibilité B nous permet de quantifier la réponse d'un solide à un changement de volume sous pression hydrostatique. Par définition le module de compressibilité s'exprime sous la forme suivante :

$$B = -V_0 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{V=V_0} \quad (I.75)$$

Où, P est la pression et V le volume. Pour une température constante T , ce module est appelé module de rigidité isotherme ou encore module de volume [47]. Le module de compressibilité B se simplifie selon la symétrie du cristal. Pour les systèmes cubiques, il s'exprime par :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (I.76)$$

Ce qui donne dans l'approche définie par Voigt pour un système à symétrie cubique :

$$B_V = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (I.77)$$

Et dans l'approche de Reuss :

$$B_R = \frac{1}{3S_{11} + 6S_{12}} \quad (I.78)$$

Hill [48] a montré que le module de rigidité B d'un solide polycristallin est forcément compris entre ces deux limites ; le module de Voigt étant la limite supérieure et le module de Reuss la limite inférieure :

$$B_R \leq B \leq B_V \quad (\text{I.79})$$

On prend souvent la moyenne des deux (approximation de Voigt- Reuss-Hill (VRH)) soit :

$$B = \frac{1}{2}(B_R + B_V) \quad (\text{I.80})$$

I-2.5.2 Le module de cisaillement

Le module de cisaillement isotrope G d'un matériau polycristallin monophasé mesure la résistance au mouvement de glissement des plans à l'intérieur du solide avec les plans qui leurs sont parallèles. Dans le cas d'un système cubique, on choisit la méthode de Hille pour trouver le module de cisaillement qui prend la forme suivante :

$$G = \frac{1}{2}(G_R + G_V) \quad (\text{I.81})$$

avec G_R le module de cisaillement dans l'approche de Reuss définie par :

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (\text{I.82})$$

et G_V le module de cisaillement dans l'approche de Voigt définie par :

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (\text{I.83})$$

I-2.5.3 Le coefficient de Poisson

Le coefficient de Poisson ν caractérise la traction et la compression du solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué. Dans le cas d'un système cubique, le coefficient de Poisson est défini comme :

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (\text{I.84})$$

I-2.5.4 Le module de Young

Le module de Young ou d'élasticité E caractérise la résistance du solide à la déformation uni-axiale. Ce module dépend de [40] :

- L'énergie des liaisons entre atomes.
- La nature des forces élastiques de rappel.
- La structure du matériau (amorphe, cristallin).

Il s'exprime en fonction des modules de compressibilité B et de cisaillement G par la relation suivante :

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{I.85})$$

I-2.6 Température de Debye et les vitesses d'ondes élastiques

Un des paramètres les plus importants qui détermine les propriétés thermodynamiques des matériaux (la chaleur spécifique et la température de fusion...ect.) est la température de Debye θ_D . En règle générale, une valeur élevée de θ_D révèle une conductivité thermique et une température de fusion élevées. La température de Debye θ_D peut être dérivée à partir des vitesses d'ondes acoustiques isotropes qui sont reliées à leur tour aux modules d'élasticité isotropes [49] :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (\text{I.86})$$

Où h est la constante de Planck, k_B est la constante de Boltzmann, n est le nombre d'atomes par molécule, N_A est le nombre d'Avogadro, ρ est la densité du matériau et M est la masse moléculaire. La vitesse d'onde moyenne du son v_m est donnée par l'équation suivante :

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{I.87})$$

Dans laquelle v_t et v_l sont respectivement les vitesses d'ondes acoustiques longitudinales et transversales. Ces deux paramètres peuvent être estimés à partir des modules de compressibilité B et de cisaillement G via les équations de Navier [50] :

$$v_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad \text{et} \quad v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{I.88}), (\text{I.89})$$

I-2.7 Anisotropie du comportement élastique

L'anisotropie élastique représente la dépendance de la réponse élastique d'un matériau cristallin vis-à-vis de la direction de sollicitation. Elle est définie par le facteur d'anisotropie universel qui s'exprime en fonction des modules B_V , B_R , G_V et G_R , comme [51] :

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (\text{I.90})$$

Une valeur nulle de A^U indique un comportement isotrope parfait des propriétés élastiques du matériau, tandis qu'une valeur plus élevée indique un degré plus élevé d'anisotropie élastique.

Une autre manière utile et conviviale de quantifier l'anisotropie du comportement élastique d'un matériau consiste à représenter graphiquement la dépendance directionnelle de ces modules élastiques sous forme d'une surface fermée. Chaque point de cette surface est repéré par son vecteur position dont le module représente la valeur de la grandeur élastique mesurée dans la direction donnée par les cosinus directeurs en coordonnées sphériques de ce vecteur. A titre d'exemple la dépendance directionnelle du module de Young E dans le cas d'un matériau à symétrie cubique est donnée par l'expression suivante [44] :

$$E = \left[S_{11} - 2 \left(S_{11} - S_{12} - \frac{S_{44}}{2} \right) (l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_3^2 l_1^2) \right]^{-1} \quad (\text{I.91})$$

Où S_{IJ} sont les constantes de déformabilité du matériau, et l_i sont des cosinus directeurs de la direction respectivement donnée en coordonnées sphériques par :

$$\begin{cases} l_1 = \cos(\varphi) \sin(\theta) \\ l_2 = \sin(\varphi) \sin(\theta) \\ l_3 = \cos(\theta) \end{cases} \quad (\text{I.92})$$

Chaque point de cette surface $M(x, y, z)$ possède comme coordonnée :

$$\begin{cases} x = E \cdot l_1 \\ y = E \cdot l_2 \\ z = E \cdot l_3 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = E \cdot \sin(\theta) \cos(\varphi) \\ y = E \cdot \sin(\theta) \sin(\varphi) \\ z = E \cdot \cos(\theta) \end{cases} \quad (\text{I.93})$$

Une surface parfaitement sphérique indique un comportement isotrope pour le module de Young. En effet, dans ce cas E n'affiche aucune dépendance directionnelle (module constant pour tous les points de la surface centrés à l'origine du système des coordonnées), toute déviation de la forme sphérique indique un certain degré d'anisotropie que l'on peut voir et quantifier.

I-3 Les propriétés optiques

L'optique est le domaine de la physique qui décrit les phénomènes lumineux. Il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide, par exemple l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un puissant outil dans notre compréhension des propriétés électroniques des matériaux.

I-3.1 La fonction diélectrique

La fonction diélectrique d'un matériau $\varepsilon(\omega, k)$ décrit sa réponse optique lorsqu'il est soumis au champ électrique oscillant d'une onde électromagnétique. Cette grandeur physique dépend sensiblement de la structure des bandes d'énergie du matériau considéré et elle est déterminée par les transitions électroniques entre les bandes de valence et les bandes de conduction. Elle est constituée d'une partie réelle et d'une autre imaginaire, et elle est donnée par [52].

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{I.94})$$

En réalité, les deux parties réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique ne sont pas indépendantes l'une de l'autre. En effet, chacune peut être déduite connaissant l'autre en utilisant la relation de Kramers-Kronig [53].

$$\begin{cases} \varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega' \\ \varepsilon_2(\omega) = -\frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega' \end{cases} \quad (\text{I.95})$$

Où ω est la fréquence et P la partie principale de l'intégrale de Cauchy.

I-3.2 L'indice de réfraction

L'indice de réfraction $n(\omega)$ d'un matériau est défini par le rapport de la vitesse de la lumière dans le vide c à la vitesse de la lumière dans le matériau v selon :

$$n = \frac{c}{v} \quad (\text{I.96})$$

La réfraction d'un milieu peut être décrite par une seule quantité appelée l'indice de réfraction complexe. Il est généralement présenté par le symbole \tilde{n} défini par l'équation :

$$\tilde{n} = n + ik \quad (\text{I.97})$$

La partie réelle de \tilde{n} , à savoir n , est la même que l'indice de réfraction en incidence normal. La partie imaginaire de \tilde{n} , à savoir k , est appelé le coefficient d'extinction. Les deux grandeurs sont liées à la fonction diélectrique par les deux relations suivantes [54] :

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (\text{I.98})$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (\text{I.99})$$

I-3.3 Le coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ indique la fraction de l'énergie perdue par l'onde quand elle traverse le matériau. Il peut être défini en fonction du coefficient d'extinction $k(\omega)$ par la relation suivante [55] :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad (\text{I.100})$$

Où λ représente la longueur d'onde de la lumière dans le vide.

I-3.4 La réflectivité

La réflexion d'un rayonnement sur une surface est décrite par le coefficient de réflexion ou de la réflectivité. Ceci est habituellement désigné par le symbole $R(\omega)$ et est définie comme le rapport de l'intensité réfléchie à l'intensité incidente sur la surface [56], cette

propriété définit les couleurs des métaux. La réflectivité est calculée à partir de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction par la relation suivante [54] :

$$R(\omega) = \frac{n + ik - 1}{n + ik + 1} \quad (\text{I.101})$$

I-3.5 La fonction de perte d'énergie

La fonction de perte d'énergie des électrons $L(\omega)$ est un facteur important qui décrit la perte de l'énergie d'un électron traversant dans un matériau. Elle donné par [52,57] :

$$L(\omega) = -\text{Im}\left(\frac{1}{\varepsilon}\right) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (\text{I.102})$$

I-4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons donné à un rappel sur les quelques concepts et méthodes adoptées dans cette étude. Ici une vue d'ensemble est donnée sur les propriétés élastiques, électroniques et optiques des solides cristallins, et sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette dernière est basée sur le théorème de Hohenberg et Kohn, et elle affirme que toutes les propriétés physiques de l'état fondamental d'un gaz d'électrons ne dépendent que de sa densité. Le formalisme de Kohn et Sham permet de tirer profit de ce théorème et de calculer l'énergie totale d'un système d'électrons. Les deux méthodes les plus utilisées dans la construction de la fonction d'onde et donc la densité électronique sont la méthode des pseudo-potentiels (PP) et la méthode Ondes planes (OP). Nous avons exposé ici les deux approximations utilisées dans les calculs pratiques de l'énergie d'échange-corrélation à savoir, l'approximation des fonctionnels hybrides et celle du gradient généralisée (GGA). Dans le cadre de la DFT, le code de calcul CASTEP est utilisé pour le calcul de l'énergie totale de l'état fondamentale et plusieurs propriétés physiques des matériaux solides telles que les propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques moyennant les deux concepts des PP et des OP.

Références bibliographiques du chapitre I

- [1]: E. Schrödinger, *Ann. Phys.* 1926, 79, 489.
- [2]: M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Physik.* 1927, 84, 457.
- [3]: Wolfram Koch, Max C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Second Edition (Wiley-VCH Verlag, Germany 2001).
- [4]: D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 1928, 24, 89.
- [5]: V. Fock, *Z. Phys.* 1930, 61, 126.
- [6]: R. M. Martin, "Electronic structure, Basic Theory and Practical Methods", Cambridge University Press, 2004.
- [7]: L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 1928, 23, 542-548.
- [8]: E. Fermi. *Z. Phys.* 1928, 48, 73-79.
- [9]: P.A.M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 1930, 26, 376-385.
- [10]: E. P. Wigner, *Trans. Faraday Soc.* 1938, 34, 678.
- [11]: P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B.* 1964, 136, 864.
- [12]: W. Kohn and L. Sham, *Phys. Rev. A.* 1965, 140, 1133.
- [13]: D. Noureddine : « Composés Hybrides : Synthèse, Structure, Topologie et Densité Electronique des Liaisons Hydrogène ». Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, 2013.
- [14]: J. C. Slater, *Phys. Rev.* 1951, 81 (3), 385.
- [15]: U. Van Barth and L. Hedin, *J. Phys. C.* 1972, 5, 1629.
- [16]: S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.* 1980, 58, 1200.
- [17]: J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B.* 1981, 23 (10), 5048.
- [18]: D. M. Ceperley and B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 1980, 45 (7), 566.
- [19]: A. D. Becke, *Phys. Rev. A.* 1988, 38, 1988.
- [20]: J.P. Perdew, *in Electronic Structure of Solids*, P. Ziesche et H. Eschrig (éd.), Akademie Verlag, Berlin, 1991.
- [21]: J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77 (18), 3865.
- [22]: R. Wahl, D. Vogtenhuber and G. Kresse, *Phys. Rev. B.* 2008, 78, 104116.
- [23]: M. Marsman, J. Paier, A. Stroppa and G. Kresse, *J. Phys. Cond. Matter.* 2008, 20, 064201.
- [24]: J. Heyd, J. E. Peralta and G. E. Scuseria, *The Journal of Chemical Physics.* 2005, 123, 174101-174108.
- [25]: Marsman, *J. Phys. Cond. Matter.* 2008. 20(6), 064201.
- [26]: H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B.* 1976, 13 (12), 5188.

- [27]: R. A. Evarestov and V. P. Smirnov, *Phys. Stat. Sol.* 1983, 119, 9.
- [28]: D. J. Chadi and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B.* 1973, 8, 5747.
- [29]: J. D. Joannopoulos and M. L. Cohen. *J. Phys. C.* 1973, 6, 1572.
- [30]: D. Vanderbilt and R. D. King-Smith, *Phys. Rev. B.* 1993, 48 (7), 4442.
- [31]: D. Khadidja : « Propriétés électroniques et élastiques des semi-conducteurs anorganiques ». Thèse de Doctorat, Université de SETIF, 2012.
- [32]: M. Ahmed Nassim : « ÉTUDE ab-initio Des Défauts intrinsèques dans les matériaux chalcopyrites Cu-III-S₂ », Mémoire de magister, Université de Laghouat, 2012.
- [33]: D. R. Hamann, M. Schluter and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 1979, 43 (20), 1494-1497.
- [34]: D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B.* 1990, 41, 7892-7895.
- [35]: S. Goedecker, M. Teter and J. Hutter, *Phys. Rev. B.* 1996, 54 (3), 1703.
- [36]: M. D. Segall, P. J. D Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark and M. C. Payne, *J. Phys. Cond. Matter.* 2002, 14, 2717.
- [37]: M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* 1992, 64 (4), 1045.
- [38]: N. CHOUI: « Etude ab-intio des différentes propriétés structurales, électroniques, optiques et thermiques des composés ternaires (CaLiF₃ et SrLiF₃) par la méthode FP-LAPW», Thèse de Doctorat, Université de ANABA, 2014.
- [39]: Pavlov, A. Khokhlov. *Physique du solide*. Ed. Mir, Moscou, 416, 1989.
- [40]: C. Kittel, *Introduction à la physique de l'état solide*. Dunod. 1972.
- [41] : site internet : <http://www.mecastyle.com/calcul-de-structure-courbe-de-traction>.
- [42]: E. Dieulesaint, D. Royer. *Ondes élastiques dans les solides. Application au traitement du signal*. Ed. Masson, Paris 1974,6, 407.
- [43]: W. Voigt. *Lehrbuch der Kristallphysik*. Leipzig: Teubner; 1928.
- [44]: J. F. Nye, *Physical properties of crystal*, Oxford University Press, Oxford, 1957.
- [45]: A. Zaoui and W. Sekkal, *Phys. Rev. B.* 2002, 66, 174106.
- [46]: A. Reuss and Z. *Angew. Math. Mech.* 1929, 9, 49.
- [47]: Y. Adda, J. Dupouy, J. Philibert and Y. Quere, *Elements de metallurgie physique*, vol. 1 (INSTN – CEA, 1987).
- [48]: P. Wachter, M. J. Filzmoser and Rebizant, *Physica. B.* 2001, 293, 199.
- [48]: R. Hill, *Proc. Phys. Soc. London.* 1952, 65, 349.
- [50]: O. L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids.* 1963, 24, 909.
- [51]: I. Ranganathan and M. O. Starzewski, *Phys. Rev. Lett.* 2008, 101, 055504.
- [52]: M. Hosseini, T. Movlaroooy and A. Kompany, *Eur. Phys. J. B.* 2005, 46, 463–469.

[53]: F. Wooten, *Optical properties of solids*, Academic press, New York, 1972.

[54], S. Saha, T. P. Sinha and A. Mookerjee, *J. Phys. Cond. Matter.* 2000, 12, 3328.

[55]: Fabrice GOUBIN, *Relation entre fonction diélectrique et propriétés optiques : application à la recherche d'absorbeurs UV inorganiques de deuxième génération*, université de Nantes, septembre 2003.

[56] : Michel Dupeux, *aide-mémoire science des matériaux*, ISBN 2100054589, Dunod, Paris, 2004.

[57]: M. Fox, *Optical Properties of Solids*, Oxford University Press, New York, 2001.

Chapitre II

Les pérovskites $ATiO_3$ (A=Ba, Sr et Pb),
Synthèse, structure, propriétés et
applications

II-1 La structure pérovskite

La pérovskite est une structure cristalline commune à de nombreux oxydes ternaires mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 . Son nom dérive d'un minéral naturel: le titanate de calcium ($CaTiO_3$). Ce minéral fut décrit pour la première fois en 1839 par le géologue Gustav Rose qui l'a nommé en hommage au grand minéralogiste russe Lev Alekseïevitch Perovski, (1792 - 1856) [1]. Les pérovskites présentent un grand intérêt en raison de la très grande variété de propriétés que présentent ces matériaux selon le choix des éléments A et B : ferroélasticité (par exemple $SrTiO_3$) [2], ferroélectricité (par exemple $BaTiO_3$) [3], antiferroélectricité (par exemple $PbZrO_3$) [4], ferromagnétisme (par exemple $YTiO_3$) [5], antiferromagnétisme ($LaTiO_3$) [5], etc.

La phase pérovskite est l'une des phases ternaires les plus répandues et les plus étudiées dans le domaine de la ferroélectricité. La maille élémentaire contient une seule molécule ABO_3 avec :

- A, un cation de grand rayon ionique (ex : Ba, Sr, Pb, Ca, Rb, Na, K,...) qui est entouré de douze anions d'oxygène comme proches voisins (coordination égal à 12) **Figure II.1. (a)**.
- B, un cation de rayon ionique plus faible (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...), de valence plus grande entourée par six anions d'oxygène comme proches voisins (coordination égale à 6) **Figure II.1. (b)**.
- O est l'ion d'oxygène, possédant dans cette structure six proches voisins (4 cations du type A et 2 du type B) **Figure II.1. (c)**.

La structure pérovskite idéale est non polaire. Elle présente une maille cubique simple dans le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ où l'agencement des atomes est le suivant :

- ❖ Les atomes A occupent les sommets des cubes (0, 0, 0),
- ❖ Les atomes B occupent les centres des cubes ($1/2, 1/2, 1/2$),
- ❖ Les atomes d'oxygène O occupent les faces des cubes ($1/2, 1/2, 0$).

Dans ce système, l'ion B se trouve au centre d'un octaèdre d'oxygènes BO_6 . Ces derniers sont reliés entre eux par les sommets et forment un réseau tridimensionnel BO_6 **Figure II.1. (b)**.

Chapitre II : Les pérovskites $ATiO_3$ (A=Ba, Sr et Pb), Synthèse, structure, propriétés et applications

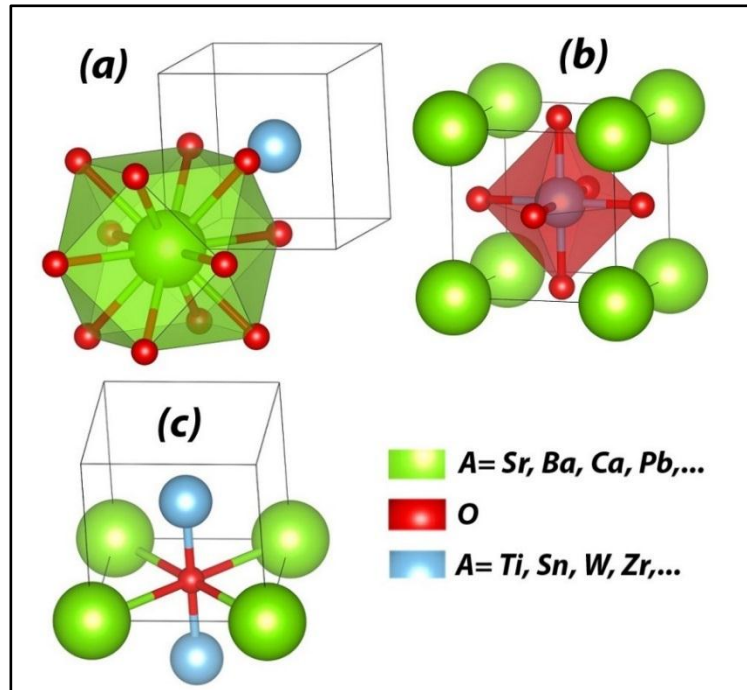


Figure II.1: Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3 .

On peut également obtenir le même réseau par une répétition de structure cubique ou les atomes A occupent le centre du cube, les atomes B les sommets et les atomes d'oxygènes le milieu des arêtes du cube **Figure II.2**.

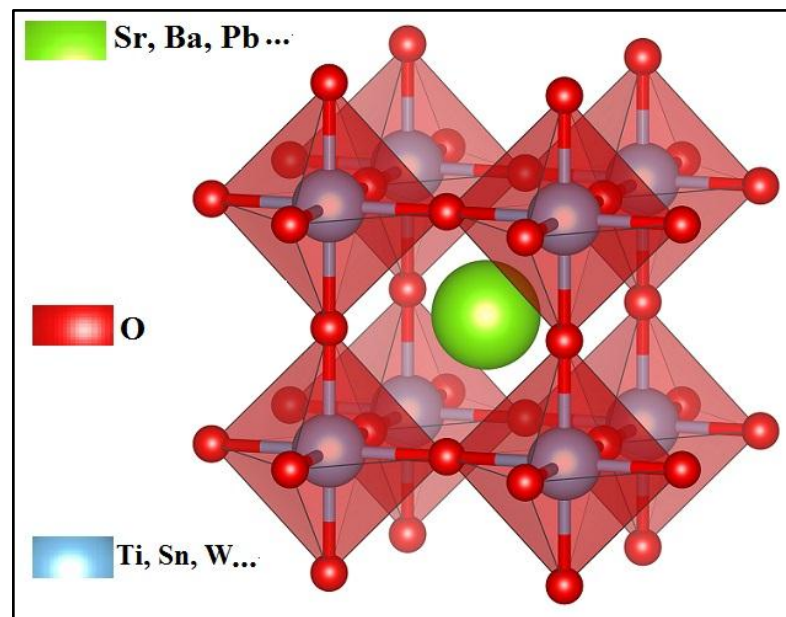


Figure II.2: Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres.

Chapitre II : Les pérovskites $ATiO_3$ (A=Ba, Sr et Pb), Synthèse, structure, propriétés et applications

Il existe cependant des pérovskites de plus basses symétries. Ces pérovskites souvent polaires résultent d'une distorsion quadratique, orthorhombique ou rhomboédrique de la structure cubique idéale. Cela est possible de plusieurs manières :

- Distorsion de l'ensemble de la maille, par exemple, un allongement dans une direction cristallographique particulière.
- Décalage de l'ion A du centre du cuboctaèdre, ou de l'ion B du centre de l'octaèdre.
- rotation des octaèdres BO_6 couramment appelée « tilt » autour des 3 axes de la pérovskite idéale de symétrie cubique.
- Déformation des octaèdres.

Les pérovskites peuvent ainsi présenter une grande variété de symétries différentes. De plus, on distingue deux types de pérovskites suivant l'occupation des sites A et B :

Les pérovskites simples

Ce sont les structures ABO_3 dont les sites A et B sont occupés respectivement par un seul type de cation ($BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $SrTiO_3$, $CaTiO_3$, $KNbO_3$, $NaTaO_3, \dots$).

Les pérovskites complexes

Ce sont les structures ABO_3 dont l'un des sites A ou B est occupé par différents types de cations ($PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$, $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3, \dots$).

II-1.1 Conditions de stabilité structurale de la pérovskite

La stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement de deux facteurs : Facteur de tolérance et l'ionicité des liaisons anions-cations.

II-1.1.1 Facteur de tolérance

Goldschmidt en 1927 [6] a défini un critère géométrique, appelé facteur de tolérance t ou de Goldschmidt, qui tient compte de la distance entre les ions pour définir les différentes structures dérivées de la structure pérovskite, suivant l'équation (II.1) :

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad \text{ou} \quad t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2} \times d_{B-O}} \quad (\text{II.1})$$

où, R_A , R_B et R_O représentent respectivement les rayons des ions A, B et O, d_{A-O} et d_{B-O} sont les distances cation- oxygène.

D'après ce critère, la structure cubique est observée pour t très proche de 1, les limites de stabilité de la phase pérovskite étant définies pour t compris entre 0.75 et 1.06.

Chapitre II : Les pérovskites $ATiO_3$ (A=Ba, Sr et Pb), Synthèse, structure, propriétés et applications

J. B. Phillip et al. [7] ont résumés l'évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance t comme suit :

Tableau II.1: évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.

$t < 0.75$ Ilménite	$0.75 < t < 1.06$ pérovskite			$t > 1.06$ Hexagonal
	$0.75 < t < 0.95$ Distorsion Orthorhombique	$0.96 < t < 0.99$ Distorsion Rhomboédrique	$0.99 < t < 1.06$ Cubique	

Dans cette étude on s'intéresse aux trois matériaux pérovskites, la barioperovskite ou titanate de baryum $BaTiO_3$, la macedonite ou titanate de plomb $PbTiO_3$ et la tausonite ou titanate de strontium $SrTiO_3$. Pour ces trois matériaux, les rayons atomiques sont reportés dans le **Tableau II.1**. D'après les valeurs du facteur de tolérance (**Tableau II.2**), on constate que la structure pérovskite la plus stable pour ces trois matériaux doit être la structure cubique idéale non polaire ($1.001 < t < 1.058$).

Tableau II.2: Rayons ioniques d'après les tables de Shannon et Prewitt [8].

Ions	Rayon ionique (Å)
Ba^{2+}	1.6
Sr^{2+}	1.44
Pb^{2+}	1.49
Ti^{4+}	0.605
O^{2-}	1.40

Tableau II.3: Facteur de tolérance des composés étudié.

Composé ABO_3	Facteur de tolérance t
$BaTiO_3$	1.058
$SrTiO_3$	1.001
$PbTiO_3$	1.033

II-1.1.2 Iconicité des liaisons anion-cation

La différence d'électronégativité moyenne entre les différents ions d'un matériau pérovskite ABO_3 est un facteur qui influe sur la stabilité de sa structure [9]. Elle est définie par la relation suivante :

Chapitre II : Les pérovskites ATiO_3 (A=Ba, Sr et Pb), Synthèse, structure, propriétés et applications

$$\Delta E = \frac{x_{A-O} - x_{B-O}}{2} \quad (\text{II.2})$$

Avec x_{A-O} : la différence d'électronégativité entre les ions A et O,

x_{B-O} : La différence d'électronégativité entre les ions B et O.

La structure pérovskite est d'autant plus stable que les liaisons cation-anion mises en jeu présentent un fort caractère ionique. Ainsi, la macedonite PbTiO_3 , présentant des liaisons à caractère covalent plus importants est moins stable que les autres pérovskites présentant des liaisons plus ioniques comme la tausonite SrTiO_3 ou barioperovskite BaTiO_3 .

II-2 Le titanate de strontium SrTiO_3

Le titanate de strontium est un oxyde du titane et de strontium de formule SrTiO_3 (STO). Il existe à l'état naturel et on parle alors de tausonite, mais les cristaux habituellement utilisés sont des cristaux de synthèse.

II-2.1 Structure cristallographique du SrTiO_3

Le titanate de strontium pur cristallise dans une structure pérovskite cubique à température et pression ambiante, et se présente sous la forme d'un cristal transparent.

La première étude sur le SrTiO_3 dans la littérature remonte à 1935 par Hoffman [10]. Sa structure cristallographique a été déterminée par diffraction des rayons X en 1946 [11]. Aux conditions atmosphériques ambiantes, le SrTiO_3 cristallise dans une structure pérovskite cubique idéale $Pm\bar{3}m$, Cette structure a été ensuite confirmée dans d'autres travaux [12].

Plusieurs travaux antérieurs sur le SrTiO_3 ont mis en évidence deux transitions de phases ; La première de la phase cubique (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$) vers une phase tétragonale (groupe d'espace $I4/mcm$) entre 105 K (-168 °C) et 110 K (-163 °C). La deuxième, de la phase tétragonale à une phase orthorhombique (groupe d'espace $Cmcm$), autour de 65 K (-208 °C).

La transition de phase cubique-tétragonal a été confirmée par plusieurs auteurs, [13-16]. Bonello et al. [17] ont aussi observé cette transition de phase à une pression de 6 GPa et température ambiante.

La seconde transition de phase se produit avec une variation de température, elle a été rapportée dans de nombreux travaux antérieurs [13-15]. Grzechnik et al. ont montré qu'elle se

Chapitre II : Les pérovskites ATiO_3 (A=Ba, Sr et Pb), Synthèse, structure, propriétés et applications

produit sous pression à environ 15,5 GPa [16] puis Cabaret et *al.* [18] l'ont identifiée à 14 GPa par une étude expérimentale et théorique combinée.

Une troisième transition de la phase orthorhombique vers une phase monoclinique (groupe d'espace $P2_1/m$) a été identifiée par Hachemi et *al.* [19]. Elle se passerait vers 24 GPa. Cette dernière phase reste totalement non étudiée.

Le **Tableau II.4** donne quelques propriétés de la pérovskite SrTiO_3 et le **Tableau II.5** donne un aperçu de ses différentes structures cristallographiques.

Dans sa phase cubique, la pérovskite SrTiO_3 est un matériau paraélectrique. Les autres phases des faibles symétries appartiennent à la famille des ferroélectriques. Dans cette étude, on s'intéresse à la phase cubique. La **Figure II.3** représente la maille élémentaire du titanate de strontium dans la phase cubique. Les atomes de strontium occupent les sommets de la maille cubique, l'atome de titane se trouve au centre de la maille et les atomes d'oxygène occupent les centres des faces du cube. Les atomes d'oxygène forment un octaèdre régulier centré sur l'atome de titane.

Tableau II.4: Caractéristiques du SrTiO_3 .

Propriétés	Valeurs
Densité (g/cm^3)	5.11
Température de fusion ($^\circ\text{C}$)	2080
Masse molaire (g/mole)	183.49
Dureté Mohs	6

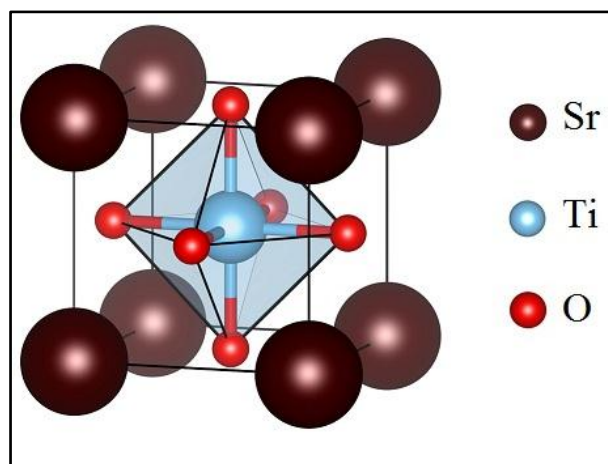
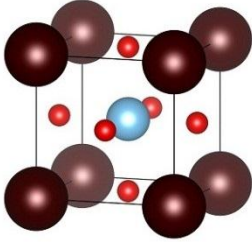
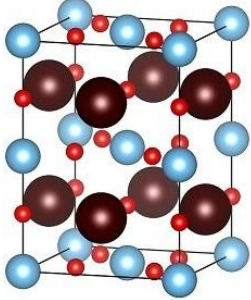
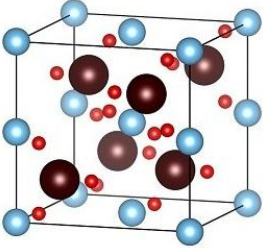


Figure II.3: La maille élémentaire du titanate de strontium SrTiO_3 dans la phase cubique.

Chapitre II : Les pérovskites ATiO_3 (A=Ba, Sr et Pb), Synthèse, structure, propriétés et applications

Tableau II.5: Positions des atomes et paramètres de maille dans les trois phases.

Formes cristallines	Paramètres de maille (Å)	Positions d'atomes	Conditions de présence	Ref
 <p style="text-align: center;">Cubique (Pm-3m)</p>	$a = b = c = 3.901$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Sr : (0.0, 0.0, 0.0) Ti : (0.5, 0.5, 0.5) O : (0.5, 0.5, 0.0)	0 °K 1 atm	[20]
 <p style="text-align: center;">Quadratique (I4/mcm)</p>	$a = b = 5.511$ $c = 7.796$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Sr : (0.0, 0.5, 0.25) Ti : (0.0, 0.0, 0.0) O : (0.0, 0.0, 0.25) O : (0.245, 0.745, 0.0)	14 GPa	[21]
 <p style="text-align: center;">Orthorhombique (Cmcm)</p>	$a = 3.990$ $b = 5.669$ $c = 5.682$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Sr : (0.0, 0.2498, 0.25) Ti : (0.0, 0.0, 0.0) O : (0.0, 0.4331, 0.25) O : (0.0, 0.1296, 0.0553)	0 °K 6 GPa Ou 105 °K 1 atm	[18]

II-2.1 Propriétés électroniques du SrTiO_3

Noland [22] a déterminé expérimentalement la valeur du gap optique du SrTiO_3 ($E_g = 3.22 \text{ eV}$) mais il n'a pas déterminé son type (directe ou indirecte). Cardona [23] voit un pic dans la réflectivité optique à environ 3,2 eV qu'il attribue au seuil fondamental de l'absorption optique dans le SrTiO_3 . Capizzi et al. [24] ont trouvé un gap indirect. Kamalasanan et al. [25] et Du et al. [26] ont obtenu un gap direct (transition direct) de (

Chapitre II : Les pérovskites ATiO_3 (A=Ba, Sr et Pb), Synthèse, structure, propriétés et applications

$E_g = 3.43$ eV et 3.58 eV respectivement). Van Benthem et *al.* [27] ont montré l'existence d'un gap direct suivant la direction $\Gamma \rightarrow \Gamma$ et un gap indirect suivant $R \rightarrow \Gamma$.

Du côté théorique, plusieurs méthodes ont été utilisées au cours de ces dernières années pour calculer la structure électronique de la pérovskite SrTiO_3 .

Guo and Liu [28] ont déterminé théoriquement l'énergie du gap du SrTiO_3 sans préciser sa nature. Kotomin et *al.* [29], ont trouvé un gap direct sans préciser la nature de la transition électronique. Les calculs réalisés par Saha et *al.* [30], Evarestov et *al.* [31], J. Carrasco et *al.* [32], Marques et *al.* [33] et Salehi [34] ont donné un gap direct au point Γ . Les calculs effectués par Fabricius et *al.* [35] et Ekuma et *al.* [36] ont révélé des gaps indirects suivant $R \rightarrow \Gamma$ et $L \rightarrow \Gamma$ respectivement. Par contre, les calculs effectués par Roman et *al.* [37], Janotti et *al.* [38], El-Mellouhi [39], Himmetoglu et *al.* [40], Mete et *al.* [41], ont montré que ce matériau possède par un gap direct suivant la direction $\Gamma \rightarrow \Gamma$ et un gap indirect suivant la direction $R \rightarrow \Gamma$.

II-2.2 Propriétés élastiques du SrTiO_3

Les propriétés élastiques de la pérovskite SrTiO_3 ont été largement étudiées par l'utilisation plusieurs techniques.

Lheureux et *al.* [42], ont utilisé une technique de mesure par ultrasons pour étudier les constantes élastiques et leur dépendance en pression dans la pérovskite cubique SrTiO_3 . Boudali et *al.* [43] ont étudié par DFT les propriétés élastiques du SrTiO_3 dans la pérovskite cubique, les constants élastiques de cette phase ont ainsi été calculées. Roi-Smith et Vanderbit [44] ont étudié dans un approche théorique DFT les propriétés structurales, électroniques, élastiques et vibrationnelles de huit pérovskites de type ABO_3 dont le SrTiO_3 . Ils ont employé dans leur étude l'approximation LDA pour exprimer l'énergie d'échange et de corrélation. Hachemi et *al.* [19] ont montré par un calcul DFT des constants élastiques de la pérovskite SrTiO_3 qu'elle est plus résistante à la déformation plastique et à la rupture dans la phase cubique que dans les phases tétraogonales et orthorhombiques.

II-2.3 Propriétés optiques du SrTiO_3

Les constantes optiques de la pérovskite SrTiO_3 ont été dérivés par Cardona [23] à partir des spectres de la réflectivité optique en incidence normal enregistrées dans une large

Chapitre II : Les pérovskites ATiO_3 (A=Ba, Sr et Pb), Synthèse, structure, propriétés et applications

gamme spectrale qui s'étend entre 2 et 22 eV. Spitzer et *al.* [45], ont extrapolé les mesures de la réflectivité au domaine infrarouges et ils ont calculé la fonction diélectrique de ce matériau. Des résultats d'étude de la biréfringence par Courtens [46] ont fournies des informations précieuses sur les fluctuations et l'anisotropie produite par le mécanisme d'orientation des polyèdres de coordinations dans la pérovskite SrTiO_3 . Zollner et *al.* [47] ont également étudié les constantes optiques du SrTiO_3 en détail. Récemment, Samantaray et *al.* [48] ont mesuré la dépendance spectrale de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction dans la gamme des énergies qui s'étend de 0-30 eV. En 2011, Guo et Liu [28] ont étudié théoriquement la réponse optique du SrTiO_3 , ils ont calculé par LDA-DFT la fonction diélectrique et l'indice de réfraction en employant l'échange TB-mBJ.

II-2.4 Les applications du titanate de strontium SrTiO_3

La pérovskite SrTiO_3 est un matériau très attrayant en optique et en microélectronique en raison de :

- sa constante diélectrique élevée (excellente capacité d'isolation et de stockage des charges dans les condensateurs) [36].
- excellente transparence optique dans le domaine spectral visible [36].
- excellente stabilité chimique.

Le titanate de strontium est une céramique qui est donc largement utilisée en électronique et optiques. Ses applications typiques sont [41, 49-51] :

- fabrication des mémoires d'ordinateurs grâce aux développements technologiques des circuits intégrés.
- les condensateurs.
- les capteurs ou détecteurs de gaz ou d'humidité.
- les varistors.
- les substrats pour la croissance cristalline, et les substrats pour la croissance épitaxiale des films supraconducteurs à hautes températures.
- les applications en catalyse et en photocatalyse.
- les applications dans le domaine des micro-ondes.
- Guides d'ondes.
- Optique non linéaire.

II-3 Le titanate de Baryum $BaTiO_3$

Le titanate de baryum, de formule $BaTiO_3$ (BTO), a été découvert au début des années 1940 [52]. Il est le premier oxyde ferroélectrique simple connu et reste aujourd'hui un matériau modèle pour l'étude de la ferroélectricité. Ces propriétés diélectriques ont trouvé de multiples applications techniques dans différents domaines de la technologie. La ferroélectricité du $BaTiO_3$ a été décrite pour la première fois par Megaw [53] et confirmée par plusieurs auteurs Von Hippel [54], Vousden [55].

Le $BaTiO_3$ a l'aspect d'une poudre blanche ou des cristaux transparents. Il est insoluble dans l'eau et soluble dans divers acides : l'acide sulfurique (H_2SO_4), l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide fluorhydrique (HF). Par ailleurs, le $BaTiO_3$ est un composé chimiquement et mécaniquement très stable qui possède des propriétés ferroélectriques dans un domaine de températures incluant la température ambiante [56]. Il est relativement simple à élaborer et peut être préparé sous forme de monocristaux ou de céramiques. Ce composé est synthétisé par différentes voies, entre autres : le procédé de Pechini, la méthode sol-gel et la méthode hydrothermale. Cependant, la méthode conventionnelle par réaction à l'état solide reste de loin la plus utilisée.

II-3.1 Structure cristallographique du $BaTiO_3$

Le $BaTiO_3$ fait partie de la famille des pérovskites ABO_3 . Il est ferroélectrique à la température ambiante et jusqu'à la température de Curie (T_C), voisine de 407 K (134°C) dans les cristaux purs, mais qui dépend fortement de la qualité cristalline (elle est voisine de 393 K (120°C) dans les céramiques). En 1995, W. Zhong et *al.* [57] ont montré que le $BaTiO_3$ polycristallin possède un point de curie d'environ 393 K (120 °C). Au-dessus de cette température le $BaTiO_3$ devient paraélectrique et se présente sous forme d'une phase de structure cubique de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ centro-symétrique, non polaire et non-piézoélectrique. En dessous du point de curie le $BaTiO_3$ (BTO) est ferroélectrique et se présente sous forme d'une phase polaire tétragonale de groupe d'espace $P4mm$, stable jusqu'aux environs de 278 K (5°C). En dessous de 278 K (5°C), une nouvelle phase apparaît, présentant une symétrie orthorhombique de groupe d'espace $Amm2$, cette phase est également ferroélectrique. Enfin à 183 K (-90°C), une troisième transition de phase a lieu et le $BaTiO_3$

Chapitre II : Les pérovskites $ATiO_3$ (A=Ba, Sr et Pb), Synthèse, structure, propriétés et applications

présente une phase de structure rhomboédrique de groupe d'espace $R3m$. Plusieurs travaux [58, 59], ont confirmé l'existence de ces transitions de phase dans le titanate de baryum $BaTiO_3$

La **Figure II.4** représente la maille élémentaire du titanate de baryum $BaTiO_3$ dans la phase cubique idéale. Les atomes de baryum occupent les sommets de la maille cubique, l'atome de titane se trouve au centre de la maille et les atomes d'oxygène occupent les centres des faces du cube. Les atomes d'oxygène forment un octaèdre régulier centré sur l'atome de titane.

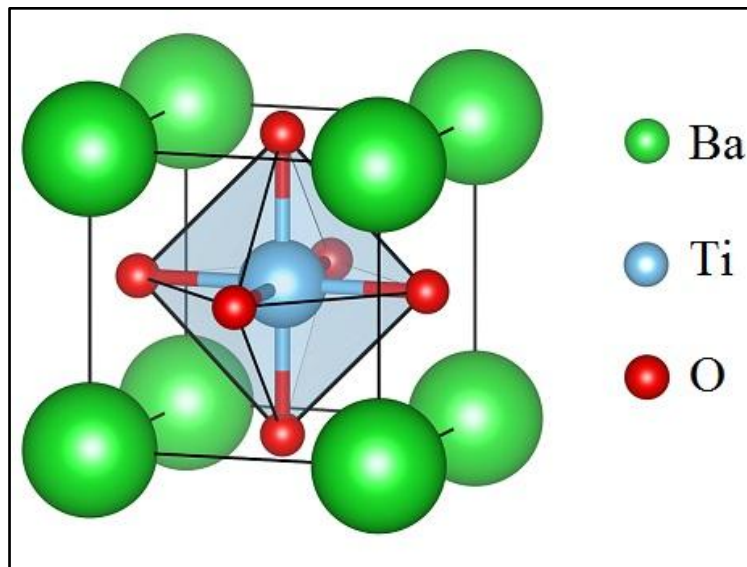


Figure II.4: La maille élémentaire du titanate de baryum $BaTiO_3$.

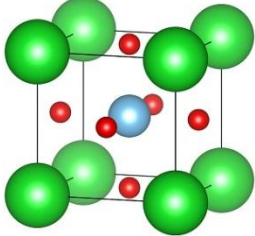
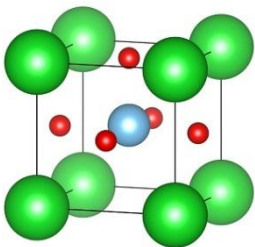
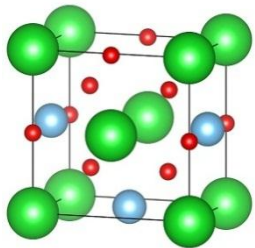
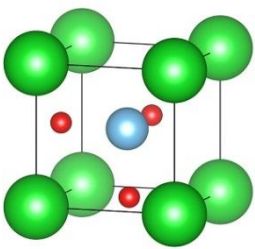
Le **Tableau II.6** donne quelques caractéristiques de $BaTiO_3$, et le **Tableau II.7** représente les quatre phases du $BaTiO_3$ ainsi que les températures de transition de phase correspondantes

Tableau II.6: Caractéristiques du $BaTiO_3$.

Caractéristiques	Valeurs
Densité (g/cm^3)	6.02
Température de fusion ($^{\circ}C$)	1650
Masse molaire (g/mole)	233.24
Module d'Young (Gpa)	67
Dureté (Molis)	5
Constante de déformation piézoélectrique (pC/N)	78

Chapitre II : Les pérovskites ATiO_3 (A=Ba, Sr et Pb), Synthèse, structure, propriétés et applications

Tableau II.7: Positions des atomes et paramètres de maille dans les quatre phases.

Formes cristallines	Paramètres de maille (Å)	Positions d'atomes	Domaine en température	Ref
 Cubique (Pm-3m)	$a = b = c = 4.006$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ba: (0.0, 0.0, 0.0) Ti : (0.5, 0.5, 0.5) O : (0.5, 0.5, 0.0)	$T > 120^\circ\text{C}$	[19]
 Quadratique (P4mm)	$a = b = 3.994$ $c = 4.033$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ba: (0.0, 0.0, 0.0) Ti : (0.5, 0.5, 0.513) O : (0.5, 0.5, -0.025) O : (0.5, 0.0, 0.485)	$0 < T < 120^\circ\text{C}$	[19]
 Orthorhombique (Amm2)	$a = 3.990$ $b = 5.669$ $c = 5.682$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ba: (0.0, 0.0, 0.0) Ti : (0.5, 0.0, 0.510) O : (0.0, 0.0, 0.490) O:(0.5, 0.253, 0.237)	$-90 < T < 0^\circ\text{C}$	[19]
 Rhomboédrique (R3m)	$a = b = c = 4.004$ $\alpha = \beta = \gamma = 89.87^\circ$	Ba: (0.0, 0.0, 0.0) Ti:(0.489, 0.489, 0.489) O:(0.511, 0.511, 0.01)	$T < -90^\circ\text{C}$	[19]

II-3.2 Propriétés électroniques du BaTiO_3

D'un point de vue expérimental, plusieurs travaux se sont fixé l'objectif de déterminer l'énergie du gap du titanate de baryum. Cardona [23] avait estimé un gap de $E_g = 3.2$ eV

Chapitre II : Les pérovskites ATiO_3 (A=Ba, Sr et Pb), Synthèse, structure, propriétés et applications

mais il n'a pas précisé sa nature (direct ou indirecte). Cox et *al.* [60] ont montré l'existence d'un gap direct (transition direct) au point (β) et un gap indirect (transition indirect) entre les points ($\beta_1 - \beta_2$). Wemple [61] a observé un pic d'absorption à environ ($E_g = 3.3 \text{ eV}$) mais il n'a pas déterminé le type du gap correspond à ce pic.

Sur le plan théorique, une première structure de bandes du BaTiO_3 dans la phase cubique a été calculée par Xu et *al.* [62], les auteurs ont obtenu un gap indirect dans la direction $\text{R} \rightarrow \Gamma$ et un pseudo-gap direct dans la direction Γ . Des calculs réalisés par Saha et *al.* Samantaray et *al.* [48, 63], ont confirmés un gap direct suivant la direction Γ . Piskunov et *al.* [64] et Bilc et *al.* [65] ont trouvé un gap indirect suivant la direction $\text{R} \rightarrow \Gamma$. Wahl et *al.* [37] et Sanna et *al.* [66] ont montré que le titanate de baryum est caractérisé par un gap direct suivant la direction $\Gamma \rightarrow \Gamma$ et un pseudo-gap indirect suivant $\text{R} \rightarrow \Gamma$. Sans déterminer sa nature, Evarestov et *al.* [67] ont estimé un gap de $E_g = 3.7 \text{ eV}$.

II-3.3 Propriétés élastiques du BaTiO_3

Plusieurs textes dans la littérature rapportent sur les propriétés élastiques des matériaux pérovskites de type ABO_3 , comme le BaTiO_3 .

Wang et *al.* [68], ont employé la théorie fonctionnelle de densité pour étudier plusieurs propriétés de la pérovskite BaTiO_3 , y compris les propriétés élastiques. Dans leur étude, ils ont rapporté les constantes élastiques de quatre structure différentes (cubique, tétragonale, orthorhombique, et rhomboédrique).

Meng et *al.* [69], ont utilisé la DFT pour étudier les propriétés élastiques et piézoélectriques de BaTiO_3 dans la structure tétragonale. Li et *al.* [70], ont employé des techniques de diffusion de Brillouin (Brillouin scattering) et d'ultrason pour mesurer la vitesse des ultrasons dans un monocristal de la pérovskite tétragonale BaTiO_3 .

II-3.4 Propriétés optiques du BaTiO_3

Spitzer et *al.* [45] ont étudié la réponse optique du titanate de baryum dans le domaine infrarouge. Ils ont calculé la fonction de diélectrique en appliquant l'analyse de Kramer-Kronig à des spectres de la réflectivité enregistrée dans ce domaine spectral. Cardona [23] a mesuré la réflectivité en incidence normale pour la pérovskite BaTiO_3 dans un large domaine spectral dont l'énergie s'étend de 2 à 22 eV, les constantes optiques ont été dérivées par l'analyse de Kramers-Kronig dans la gamme d'énergie entre 0 et 20 eV. Wemple et *al.* [71]

Chapitre II : Les pérovskites ATiO_3 (A=Ba, Sr et Pb), Synthèse, structure, propriétés et applications

ont étudié la constante diélectrique, la polarisation spontanée, l'absorption optique et l'indice de réfraction pour la pérovskite tétragonale BaTiO_3 dans la gamme d'énergie située entre 1.8 et 30 eV.

La dépendance en température de la biréfringence dans la phase pérovskite tétragonale du BaTiO_3 a été étudiée par Shumate [72] En 1990, Kruglyashov et al. [73], ont observé une variation importante de la biréfringence pour la phase cubique dans une plage de température d'environ 2 K au-dessus de T_C . Ils ont conclu que la biréfringence a été provoquée par des fluctuations de la température dans le cristal, et ont considéré l'origine de la biréfringence comme une apparition locale d'une phase de plus basses symétries.

En 2000, Takagi et Ishidate [74], ont montré que le comportement anormal qui a été observé dans plusieurs expériences sur la transition de phase du BaTiO_3 peut être attribué à l'anisotropie de la fluctuation de la polarisation.

Samantaray et al. [48] ont obtenu par des mesures optiques les constantes optiques (indice de réfraction et coefficient d'extinction) dans la gamme des énergies qui s'étend de 0 à 30 eV.

En 2011, Guo et Liu [28] ont étudié théoriquement la réponse optique du BaTiO_3 , ils ont calculé par LDA-DFT la fonction diélectrique et l'indice de réfraction en employant l'échange TB-mBJ.

II-3.5 Les applications du titanate de baryum BaTiO_3

Les oxydes de structure pérovskite suscitent de plus en plus d'intérêt auprès des industriels en raison de leurs nombreuses applications dans le domaine de l'électronique et la microélectronique. Le titanate de baryum BaTiO_3 est probablement le plus connu parmi ces matériaux. Ce composé intervient dans la réalisation d'un grand nombre de composants électroniques : les condensateurs multicouches MLCCs (Multilayer Ceramic Capacitors), les détecteurs de gaz polluants comme CO [75] ; les accéléromètres ; les capteurs et émetteurs d'ultrasons ; les cellules de lecture des tourne disques ; les appareils électro-optiques ; les transducteurs piézoélectriques ; les thermistors et les mémoires non-volatiles FRAMs (Ferroelectric Random Access Memories) [76].

Cependant, les condensateurs multicouches MLCCs restent de loin l'application la plus importante due BaTiO_3 .

II-4 Le Titanate de Plomb $PbTiO_3$

A pression et à température ambiantes, le titanate de Plomb $PbTiO_3$ (PTO) est un matériau ferroélectrique. On l'utilise dans l'industrie sous forme de céramiques massives ou de monocristaux, mais aussi sous forme de couches minces en microélectronique. Le $PbTiO_3$ est obtenu par réaction entre le dioxyde de titane TiO_2 et l'oxyde de plomb aux températures élevées (350°C-600°C).

II-4.1 Structure cristallographique du $PbTiO_3$

Le $PbTiO_3$, cristallise dans la structure type pérovskite présentée dans la section II-1. A température ambiante, le $PbTiO_3$ est un matériau ferroélectrique d'une structure tétragonale (groupe d'espace $p4mm$). Il présente une transition de phase à 763 K (490°C) (point de Curie assez élevé), passant ainsi de la phase ferroélectrique vers une phase non polaire paraélectrique de symétrie cubique (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$) [77, 78].

La maille élémentaire du titanate de plomb est un exemple typique de la structure Pérovskite. Dans sa configuration la plus simple, l'arrangement atomique de cette structure peut être décrit à partir de la maille cubique (**Figure II-5**). L'empilement des atomes est tel que les sommets du cube sont occupés par les cations Pb^{2+} de coordination 12 (site A), le centre est comblé par l'ion Ti^{4+} de coordination 6 et les oxygènes sont placés dans les centres des faces.

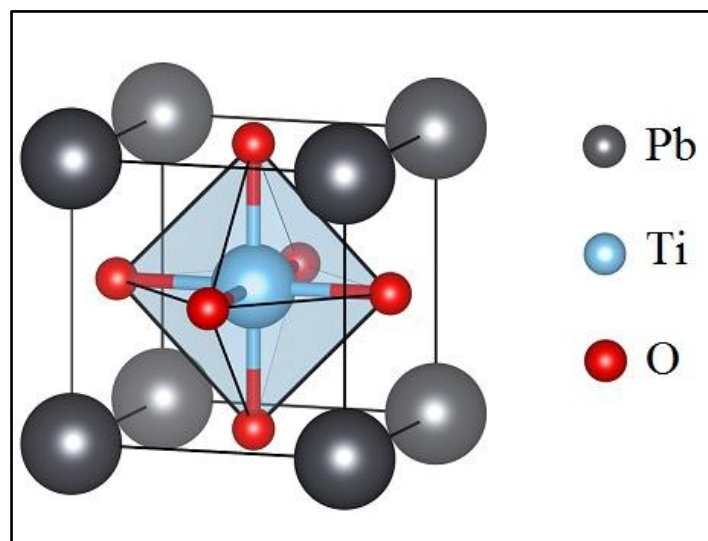


Figure II.5: La maille élémentaire du titanate de plomb $PbTiO_3$.

Chapitre II : Les pérovskites ATiO_3 (A=Ba, Sr et Pb), Synthèse, structure, propriétés et applications

Les propriétés structurales des pérovskites se sont montrées très sensibles à l'ajout de dopants [79]. Les matériaux pérovskites sont souvent modifiés par l'introduction d'éléments de substitution (dopants) dans le site A ou le site B de leur structure pérovskite ABO_3 . Le rôle des dopants est généralement d'améliorer ou optimiser certaines propriétés de ces matériaux en vue de leurs adaptations à des applications bien spécifiques. Ainsi et malgré les bonnes propriétés des cristaux de titanate de plomb PbTiO_3 non dopés, ils sont rarement utilisés sous leur forme pure et sont souvent dopés par substitution des ions Pb^{2+} ou Ti^{4+} par d'autres ions qu'on appelle dopants ou additifs. Le **Tableau II.8** présente une liste de dopants utilisés et les propriétés qu'ils modifient lorsqu'ils sont présents dans la structure du PbTiO_3 .

Tableau II.8 : *Dopants typiques des PbTiO_3 et leurs effets majeurs [79].*

Additifs (rayon en Å)	Effet majeur
Ba^{2+} (0.134) ou Sr^{2+} (0.112) pour Pb^{2+} (0.132)	↓ Point de Curie ↑ Permittivité
Dopants donneurs (doux) La^{3+} (0.122), Nd^{3+} (0.115), Sb^{3+} (0.090) ou Th^{4+} pour Pb^{2+} (0.132) Nb^{5+} (0.069), Ta^{5+} (0.068), Sb^{5+} (0.065) ou W^{6+} pour Ti^{4+} (0.068) ou Zr^{4+} (0.079)	↑ Permittivité ↑ Pertes diélectriques ↓ conductivité
Dopants accepteurs (durs) K^+ (0.133) ou Na^+ (0.132) pour Pb^{2+} (0.132) Fe^{3+} (0.067), Al^{3+} (0.057), Sc^{3+} (0.092) ou Cr^{3+} (0.064) pour Ti^{4+} (0.068) ou Zr^{4+} (0.079)	↑ Conductivité ↓ Permittivité ↓ Pertes diélectriques

II-4.2 Propriétés électroniques du PbTiO_3

Un aperçu de la littérature indique que les propriétés électroniques de la pérovskite PbTiO_3 ont été largement étudiées. L'intérêt des chercheurs s'est alors orienté vers la détermination de la structure des bandes, la valeur et la nature du gap. Zametin [80] et Peng et al. [81] ont déterminé expérimentalement l'énergie du gap du PbTiO_3 , sans déterminé sa nature.

Le calcul de la structure des bandes effectué par Mousavi et al. [78] a donné un gap direct $X \rightarrow X$. Huizhi et al. [82] ont trouvé aussi un gap direct mais suivant la direction $\Gamma \rightarrow \Gamma$. Par contre, les calculs effectués par S.M. Hosseini et al. [83], et les calculs de Lazaro et al. [84] et Taib et al. [85], ont montré que ce matériau est caractérisé par un gap indirect suivant la direction $\Gamma \rightarrow X$.

Chapitre II : Les pérovskites ATiO_3 (A=Ba, Sr et Pb), Synthèse, structure, propriétés et applications

Toutes les études ont montré une structure électronique typique et caractéristique des semi-conducteurs.

II-4.3 Propriétés élastiques du PbTiO_3

De nombreux chercheurs ont étudié les propriétés mécaniques du titanate de plomb dans toutes ces phases pérovskites, on peut citer:

Wu et Cohen qui ont étudié les transitions de phase induites par pression. Ils ont donné des mesures précises des constantes élastiques et piézoélectriques de la pérovskite polaire PbTiO_3 dans la phase tétragonale [86]. Kalinichev et *al.* [77] ont employé la diffusion de la lumière de Brillouin (Brillouin light scattering) pour obtenir les constantes élastiques et piézoélectriques pour des monocristaux tétragonaux de PbTiO_3 à la température ambiante.

D'un point de vue théorique, Smith et Vanderbilt [44] ont calculé les propriétés structurales, élastiques, et vibrationnelles du PbTiO_3 dans l'approximation LDA. Liu et *al.* [87] ont étudié les propriétés élastiques du PbTiO_3 dans les deux phases cubiques et tétragonales. Narasak Pandech et *al.* [88] ont montré par un calcul DFT que les constantes élastiques de la phase cubique PbTiO_3 augmentent presque linéairement avec la pression, et que C_{11} est plus sensible aux variations de la pression que C_{12} et C_{44} .

II-4.4 Propriétés optiques du PbTiO_3

Le PbTiO_3 est un matériau optiquement non linéaire et biréfringent [88]. La présence d'un champ électrique appliqué peut produire une variation de biréfringence, par effet électro-optique.

Selon Singh et *al.* [89], le titanate de plomb PbTiO_3 présente également un effet optique non linéaire du second ordre. Les coefficients de génération de secondes harmoniques SHG mesurés sont plus importants que ceux du niobate de lithium d'où l'intérêt du PbTiO_3 pour les applications de doublage de fréquence laser.

Scott et *al.* [90] ont montré que le PbTiO_3 possède une sensibilité photo-réfractive élevée il peut donc être employé comme sonde optique. Plusieurs auteurs [78, 91], ont étudié les propriétés optiques de la pérovskite PbTiO_3 dans les deux phases cubique et tétragonale en utilisant une approche théorique DFT par la méthode (FP-LAPW).

II-4.5 Les applications du titanate de plomb PbTiO_3

La pérovskite PbTiO_3 possède des propriétés ferroélectriques, électro-optiques et Piézo-électriques remarquables, ce qui croit son intérêt pour de nombreuses applications telles que les mémoires RAM de type ferroélectriques utilisées dans les ordinateurs. Ce matériau trouve d'autres applications dans les équipements des télécommunications, les dissipateurs électroniques, les capteurs ultrasonores, les modulateurs électro-optiques [91].

Les coefficients piézoélectriques et pyroélectriques élevés qui caractérisent les pérovskites polaires PbTiO_3 permettent leur utilisation comme transducteurs électromécaniques et comme détecteurs infrarouge [83]. En outre, PbTiO_3 est utilisé comme un capteur optique pour sa sensibilité réfractive élevée [90] et en raison de ces bonnes performances diélectriques et de sa permittivité élevée, le titanate de plomb PbTiO_3 a toujours suscité un intérêt considérable dans la fabrication des condensateurs céramiques [92].

Références bibliographiques du chapitre II

- [1]: Eduardo Caetano Camilo de Souza, Reginaldo Muccillo, *Materials Research*. 2010, 13 (3), 385.
- [2]: V. V. Lemanov, *Ferroelectrics*. 2002, 265, 1-21.
- [3]: R. E. Cohen, H. Krakauer, *Phys. Rev. B*. 1990, 42(10), 6416-6423.
- [4]: A. K. Tagantsev, K. Vaideeswaran, S. B. Vakhrushev, A. V. Filimonov, R. G. Burkovsky, A. Shaganov, D. Andronikova, A. I. Rudskoy, A. Q. R. Baron, H. Uchiyama, D. Chernyshov, A. Bosak, Z. Ujma, K. Roleder, A. Majchrowski, S. J.-H. Ko & N, *Nature Communications*. 2013, 4, 1-8.
- [5]: S. Takashi, H. Haruhiro, I. Isao, T. Masami, I. Fumitoshi, *Physica B*. 2003, 329–333, 868-869.
- [6]: V. M. Goldshmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elementen VII, VIII (1927/1928)*.
- [7]: J. B. Phillip, P. Majewski, L. Alff, A. Erb, and R. Gross, Structural and doping effects in the half-metallic double perovskite A_2CrWO_6 (A= Sr, Ba, and Ca), *Phys. Rev. B*. 2003, 28 (144431), 1-13.
- [8]: R. D. Shannon and C. T. Prewitt, Effective ionic radii in oxides and fluorides, *Acta Cryst. B*. 1969, 25, 925.
- [9]: L. Pauling, *The nature of chemical bonds*. New-York: Cornell University Press, 1967, 267.
- [10]: A. Hoffman, *Z. Physik. Chem. B*. 1935, 28, 65.
- [11]: H.D. Megaw, *Proc. Phys. Soc.* 1946, 58, 133.
- [12]: H. Swanson and Fuyat, *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ.* 1954, 539, 344.
- [13]: F. W. Lyttle, *J. Appl. Phys.* 1964, 35 (7), 2212-2215.
- [14]: T. Ishidate, S Sasaki and K. Inoue, *High Pressure Res.* 1988, 1, 53- 65.
- [15]: G. Shirane and Y. Yamada, *Phys. Rev.* 1969, 177 (2), 858–863.
- [16]: A. Grzechnik, G. H. Wolf and P. F. McMillan, *J. Raman Spectrosc.* 1997, 28, 885-889.
- [17]: B. Bonello, M. Fischer and A. Zarembowitch, *Ultrasonics*. 1989, 27, 343–348.
- [18]: D. Cabaret, B. Couzinet, A.-M. Flank, J.-P. Itié, P. Lagarde and A. Polian, Ti K PreEdge in SrTiO_3 under Pressure: Experiments and Full-Potential First-Principles Calculations. Proc. XAFS13: 13eme conférence Internationale, Stanford (EUA), 9-14 juillet (2006). AIP Conference Proceedings 882: 120-122 (2007). Editors: Britt Hedman and Piero Pianetta.

Chapitre II : Les pérovskites ATiO_3 (A=Ba, Sr et Pb), Synthèse, structure, propriétés et applications

- [19]: A. Hachemi, H. Hachemi, A. Ferhat-Hamida and L. Louail, *Phys. Scr.* 2010, 82 (025602).
- [20]: Yu. A. Abramov, V. G. Tsirelson, V. E. Zavodnik, S. A. Ivanov, I. D. Brown, *Acta Cryst. B.* 1995, 51, 942-951.
- [21]: K. Tsuda and M. Tanaka. *Acta Cryst. A.* 1995, 7-19.
- [22]: J. A. Noland, *Phys. Rev.* 1954, 94 (3), 724.
- [23]: M. Cardona, *Phys. Rev.A.* 1965, 2, 651.
- [24]: M. Capizzi and A. Frova, *Phys. Rev. Lett.* 1970, 25, 1298.
- [25]: M. N. Kamalasanan, N. D. Kumar, and S. Chandra, *J. Appl. Phys.* 1993, 74 (1), 679-685.
- [26]: Y. Du, M.-s. Zhang, J. Wu, L. kang, S. Yang, P. Wu and Z. Yin, *Appl. Phys. A.* 2003, 76, 1105–1108.
- [27]: K. van Benthem, C. Elsässer, and R. H. French, *J. Appl. Phys.* 2001, 90 (12), 6156.
- [28]: S. D. Guo and B. G. Liu, *J. Appl. Phys.*, 2011,110, 073525.
- [29]: E. A. Kotomin, Y. F. Zhukovskii, S. Piskunov and D. E. Ellis, *J. Phys: Conf. Ser.* 2008, 117, 012019.
- [30]: S. Saha, T. P. Sinha and A. Mookerjee, *J. Phys. Cond. Matter.* 2000, 12, 3325-3336.
- [31]: R. A. Evarestov, E. A. Kotomin and Y. F. Zhukovskii, *International Journal of Quantum Chemistry*, 2006, 106, 2173–2183.
- [32]: J. Carrasco, F. Illas, N. Lopez, E. A. Kotomin, Y. F. Zhukovskii , S. Piskunov, J. Maier , and K. Hermansson, *Phys. Stat. Sol. C.* 2005, 2 (1), 153–158.
- [33]: M. Marques, L. K. Teles, V. Anjos, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, V. N. Freire, G. A. Farias and E. F. da Silva, *Appl. Phys. Lett.* 2003, 82 (18), 3074.
- [34] : H. Salehi, *J. Mod. Phys.* 2011, 2, 934-943.
- [35] : G. Fabricius, E. L. Peltzer y Blanca, C. O. Rodriguez, A. P. Ayala, P. de la Presa, and A. Lopez Garcia, *Phys. Rev. B.* 1997, 55, 165.
- [36]: C. E. Ekuma, M. Jarrell, J. Moreno and D. Bagayoko, *AIP. Advances.* 2012, 2, 012189.
- [37]: R. Wahl, D. Vogtenhuber and G. Kresse, *Phys. Rev. B.* 2008, 78, 104116.
- [38]: A. Janotti, D. Steiauf and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B.* 2011, 84, 201304(R).
- [39]: F. El-Mellouhi, E. N. Brothers, M. J. Lucero and G. E. Scuseria, *Phys. Rev. B.* 2011, 84, 115122.
- [40]: B. Himmetoglu, A. Janotti, H. Peelaers, A. Alkauskas and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B.* 2014, 90, 241204(R).

Chapitre II : Les pérovskites ATiO_3 (A=Ba, Sr et Pb), Synthèse, structure, propriétés et applications

- [41]: E. Mete, R. Shaltaf and S. Ellialtioglu, *Phys. Rev. B.* 2003, 68, 035119.
- [42]: D. Lheureux, M. Fischer, A. Polian, J. P. Itie, M. Gauthier and G. Syfosse, in 1999 IEEE Ultrasonics Symposium Proceedings, Caesars Tahoe, NV, USA, 17–20 Oct 1999, edited by S. C. Schneider, M. Levy, and B. R. McAvoy (IEEE, 1999), pp. 533–536.
- [43]: A. Boudali, M. D. Khodja, B. Amrani, D. Bourbie, K. Amara and A. Abada, *Phys. Lett. A.* 2009, 373, 879–884.
- [44]: R. D. King-Smith, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B.* 1994, 49, 5828–5844.
- [45]: W. G. Spitzer, R. C. Miller, D. A. Kleinman and L. E. Howarth, *Phys. Rev.* 1962, 126 1710.
- [46]: E. Courtens, *Phys. Rev. Lett.* 1972, 29, 1380–1383.
- [47] : S. Zollner, A.A. Demkov, R. Liu, P.L. Fejes, R.B. Gregory, P. Alluri, J.A. Curless, Z. Yu, J. Ramdani, R. Droopad, T. E. Tiwald, J.N. Hilfiker, and J. A. Woollam, *J. Vac. Sci. Technol. B.* 2000, 18, 2242.
- [48]: C.B. Samantaray, H. Sim and H. Hwang, *Physica B.* 2004, 351, 158–162.
- [49]: J. F. Scott, C. A. Paz de Araujo and L. D. Mc Millan, *Condensed Matter News.* 1992, 1, (3), 16.
- [50]: T. Higuchi, T. Tsukamoto, N. Sata, M. ishigame, Y. Tezuka and S. Shin, *Phys. Rev. B.* 1998, 57 (12), 6978.
- [51]: R. Meyer and R. Waser, *Sensors and Actuators. B.* 2004, 101, 335 345.
- [52]: E. C. Subbarao, *Ferroelectrics.* 1973, 5(1), 267–280.
- [53]: Helen D. Megaw, *Nature.* 1945, 155, 484
- [54]: A. Von Hippel, R.G. Breckenridge, F.G. Chesley and L. Tisza, *Ind. Eng. Chem.* 1946, 38, 1097.
- [55]: P. Vousden, *Acta Cryst.* 1951, 4, 373-376.
- [56]: V. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, London and New York, 1971.
- [57]: W. Zhong, D. Vanderbilt and K. M. Rabe, *Phys. Rev. B.* 1995, 52(9), 6301-6312.
- [58]: M. H. Frey and D. A. Payne, *Phys. Rev. B.* 1996, 54 (5), 3158–3168.
- [59]: P. Goudochnikov and A. J. Bell, *J. Phys. Cond. Matter. Mat.* 2007, 19, 176201.
- [60]: G. A. Cox, G. G. Roberts and R. H. Tredgold, *J. Appl. Phys.* 1966, 17, 743-745.
- [61]: S. H. Wemple, *Phys. Rev. B.* 1970, 2, 2679.
- [62]: Y. N. Xu, H. Jiang, X. F. Zhong and W. Y. Ching, *Ferroelectrics.* 1994, 153, 19-24.
- [63]: S. Saha, T. P. Sinha and A. Mookerjee, *Phys. Rev. B.* 2000, 62 (13), 8828.

Chapitre II : Les pérovskites ATiO_3 (A=Ba, Sr et Pb), Synthèse, structure, propriétés et applications

- [64]: S. Piskunov, E. Heifets, R.I. Eglitis and G. Borstel, *Computational Materials Science*. 2004, 29, 165–178.
- [65]: D. I. Bilc, R. Orlando, R. Shaltaf, G.-M. Rignanese, J. Iniguez and P. Ghosez, *Phys. Rev. B*. 2008, 77, 165107.
- [66]: S. Sanna, C. Thierfelder, S. Wippermann, T. P. Sinha and W. G. Schmidt, *Phys. Rev. B*. 2011, 83, 054112.
- [67]: R. A. Evarestov and A. V. Bandura, *Journal of Computational Chemistry*. 2012, 33, 1123–1130.
- [68]: J. J. Wang, F. Y. Meng, X. Q. Ma, M. X. Xu and L. Q. Chen, *J. Appl. Phys.* 2010, 108, 034107.
- [69]: X. Meng, X. Wen and G. Qin, *Comput. Mater. Sci.* 2010, 49, S372–S377.
- [70]: Z. Li, S. K. Chan, M. H. Grimsditch and E. S. Zouboulis, *J. Appl. Phys.* 1991, 70(12), 7327–7332.
- [71]: S.H. Wample, M. Didomenico, I. Camlibel, *J. Phys. Chem. Solids*. 1968, 29, 1797.
- [72]: M. S. Shumate, *Appl. Phys. Lett.* 1964, 5, 178.
- [73]: S.B. Kruglyashov, L.A. Kovaleva, A.A. Petrov, I.M. Belous and A.T. Anistratov, *Sov. Phys. Solid State*. 1990, 32 (8), 1347.
- [74]: M. Takagi and T. Ishidate, *Solid State Communications*. 2000, 113, 423–426.
- [75]: D. H. Park, Y. G. Jung and U. Paik, *Ceramics International*. 2005, 31, 655–661.
- [76]: D. Zhou, Y. Chen, D. Zhang, H. Liu and Y. Hi, S. Gong, *Sensors and Actuators. A*. 2004, 116, 450–454.
- [77]: A. G. Kalinichev, J. D. Bass, B. N. Sun, D. A. Payne, *J. Mater. Res.* 1997, 12 (10), 2623–2627.
- [78]: S. J. Mousavi, M. R. Abolhassani, P. Poorahmad, A. Javid-Jam and A. Poorhabib-yekta, *J. Appl. Maths*. 2008, 5 (17), 25.
- [79]: J. Recote, C. Alemany, L. Pardo, *J. Mater. Res.* 1995, 10 (12), 3194.
- [80]: V. I. Zametin, *phys. stat. sol.* 1984, 124, 625.
- [81]: C. H. Peng, J. F. Chang and S. Desu, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1992, 243, 21.
- [82]: L. V. Huizhi, H. Gao, Y. Yang and L. Liu, *Applied Catalysis A-General*. 2011, 404, 54–58
- [83]: S. M. Hosseini, T. Movlaroooy and A. Kompany, *Physica. B*. 2007, 391, 316–321.
- [84]: Sergio de Lazaro, E. Longo, J. R. Sambrano and A. Beltran, *Surface Science*. 2004, 552, 149–159.

Chapitre II : Les pérovskites ATiO_3 (A=Ba, Sr et Pb), Synthèse, structure, propriétés et applications

- [85]: M. F. M. Taib, M. K. Yaakob, O. H. Hassan and M. Z. A. Yahya, *Integrated Ferroelectrics*. 2013, 142, 119–127.
- [86]: W. Zhigang, R. E. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* 2005, 95, 037601.
- [87]: Y. Liu, G. Xu, C. Song, Z. Ren, G. Han and Y. Zheng, *Materials Science and Engineering. A*. 2008, 472, 269–272.
- [88]: N. Pandecha, K. Sarasamak and S. Limpijumnong, *Ceramics International*. 2013, 39, S277–S281.
- [89]: S. Singh, J. P. Remeika and J. R. Potopowicz, *Appl. Phys. Lett.* 1972, 20 (3), 135–137.
- [90]: J. F. Scott, C.A. Paz de Araujo, *Science*. 1986, 246, 144.
- [91]: H. Salehi, *Chinese Journal of Physics*, 2010, 48, 6.
- [92]: A. F Demirors and A.Imhof, *Chem. Mater.* 2009, 21, 3002–3007.

Chapitre III

Résultats et discussions

Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter et discuter les résultats de nos calculs sur les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques ainsi que l'anisotropie du comportement élastique des pérovskites ATiO_3 (A=Ba, Sr, Pb) effectués dans le cadre de la DFT (Density Functional Theory). Les calculs ont été menés avec le code CASTEP 8.0 (Cambridge Serial Total Energy Package) [1] en utilisant la méthode des ondes planes (PW) et celle des pseudo-potentielles (PP) ultra soft introduit par Vanderbilt. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par l'approximation du gradient généralisé (GGA) paramétrée par Perdew-Burk-Ernzerhof (PBE) [2]. Pour corriger les erreurs d'échange et mieux simuler les propriétés électroniques, une meilleure représentation de cette contribution a été introduite via une fonctionnelle hybride de type HSE06.

III-1 Détails du calcul

Les calculs de premiers principes effectués dans ce travail sont basés sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des pseudo-potentiels (PP) avec les ondes planes (PW) implémentée dans le code CASTEP. Pour l'évaluation de l'énergie d'échange-corrélation, nous avons adopté pour nos calculs l'approximation du gradient généralisé GGA tel qu'elle a été paramétrée par Perdew-Burk-Ernzerhof [2]. Étant donné que la GGA sous-estime les gaps d'énergie, nous avons utilisé une fonctionnelle non locale hybride HSE06 pour simuler les propriétés électroniques. Pour le traitement de l'interaction électron-ion, nous avons choisi pour chaque élément un pseudo-potential ultra doux de Vanderbilt [3]. Les états de valence considérés au cours de nos calculs pour les atomes constituant les matériaux étudiés sont donnés comme suit : Ba : $5s^2 5p^6 6s^2$, Sr : $4s^2 4p^6 5s^2$, Pb : $5d^{10} 6s^2 6p^2$, Ti : $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$, O : $2s^2 2p^4$.

III-2 Tests de convergence

III-2.1 Choix de la taille de base des fonctions d'ondes (énergie cut-off)

Les orbitales de Kohn-Sham sont décomposées sur une base d'onde plane. Cette décomposition n'est toutefois exacte qu'à condition que cette base contienne une infinité de fonctions (on parle alors d'une base complète), en pratique les bases sont souvent tronquées, ce qui est à l'origine de l'erreur sur l'énergie totale du système E_{tot} et sur les propriétés simulées. En effet plus la base est petite plus l'erreur est importante. La taille de la base est donnée par l'énergie cinétique de l'onde plane dont la fréquence est la plus élevée, cette

énergie est appelée cut-off (pour coupure) E_{cut} . Une taille de base est considérée suffisante lorsque l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} atteint un plateau. Pour une énergie suffisamment basse, on dit que le calcul est convergé en E_{cut} ou par rapport à la taille de la base.

Pour les pérovskites cubique $ATiO_3$ ($A=Ba, Sr, Pb$), la convergence par rapport à la taille de base est satisfaisante ($E-E_F \leq 0.06$ eV) et $\left(\frac{E_f - E_i}{E_f} \leq 10^{-6}\right)$ pour une énergie de coupure E_{cut} de (700 eV) avec un pseudo potentiel ultra doux (soft) voir la **Figure III.1**. Ici E_f est l'énergie totale du système pour un Cut-off de 1600 eV et une grille d'échantillonnage de la zone de Brillouin de $16 \times 16 \times 16$ choisie comme référence.

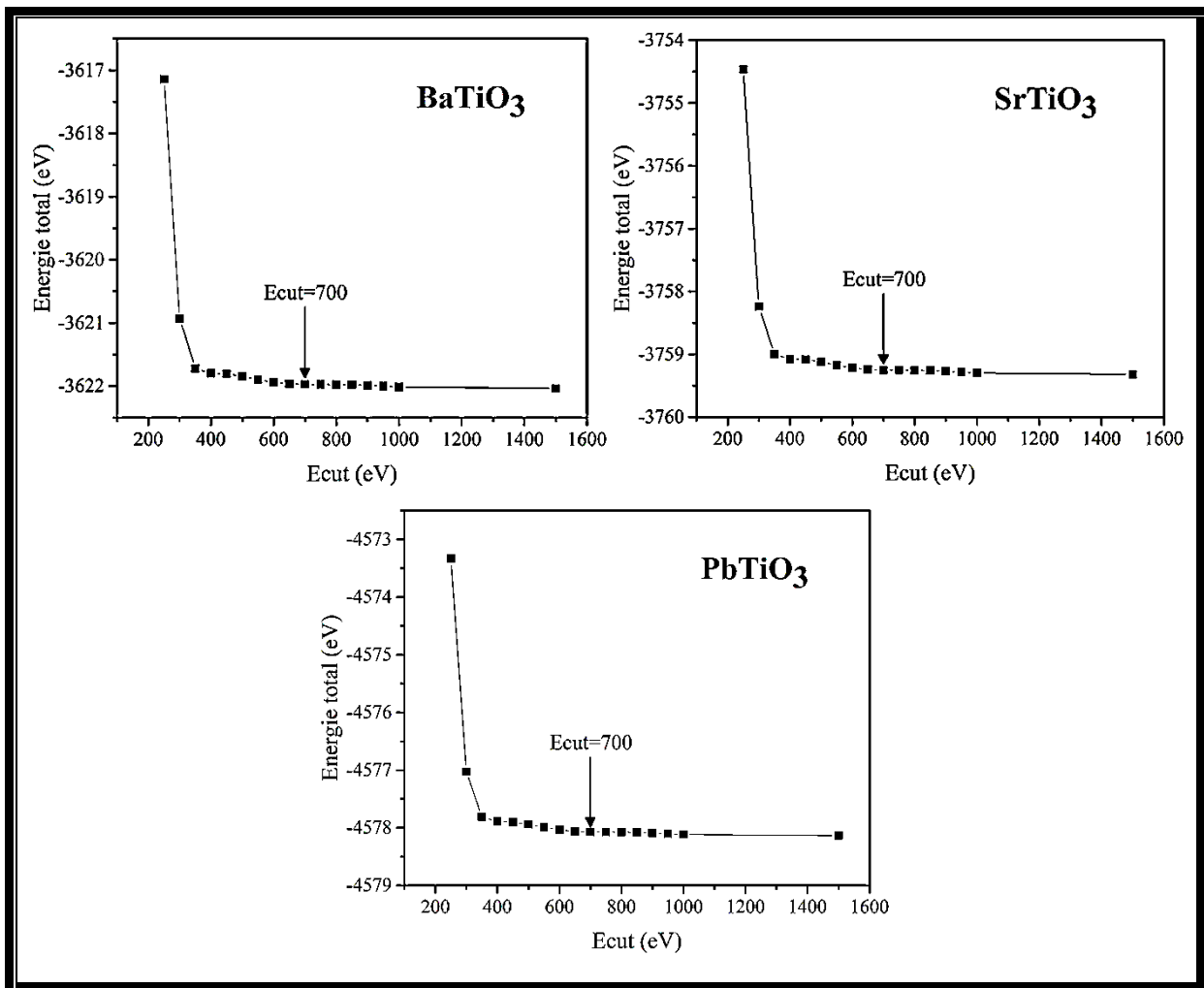


Figure III.1: Convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie cinétique de coupure pour les composés $ATiO_3$ ($A=Ba, Sr, Pb$).

III-2.2 Échantillonnage de la zone de Brillouin (ZB)

Dans un solide périodique, le nombre d'orbitales mono électroniques ψ_{nk} est infini. L'indice k prend toutes les valeurs dans la zone de Brillouin (ZB). En pratique le calcul est nécessairement réalisé avec un nombre fini de point k que l'on choisit le plus faible possible tout en réalisant un échantillonnage représentatif de la zone de Brillouin (ZB). Dans CASTEP la méthode utilisée est celle de Monkhorst et Pack [4]. On dit que le calcul est convergé par rapport au nombre des point k lorsque l'énergie E_{tot} atteint un plateau en fonction des points k (N_{kpt}). Dans cette étude, ce plateau est atteint pour une grille d'échantillonnage de $8 \times 8 \times 8$ ce qui correspond à (20 points K). Voir la **Figure III.2**.

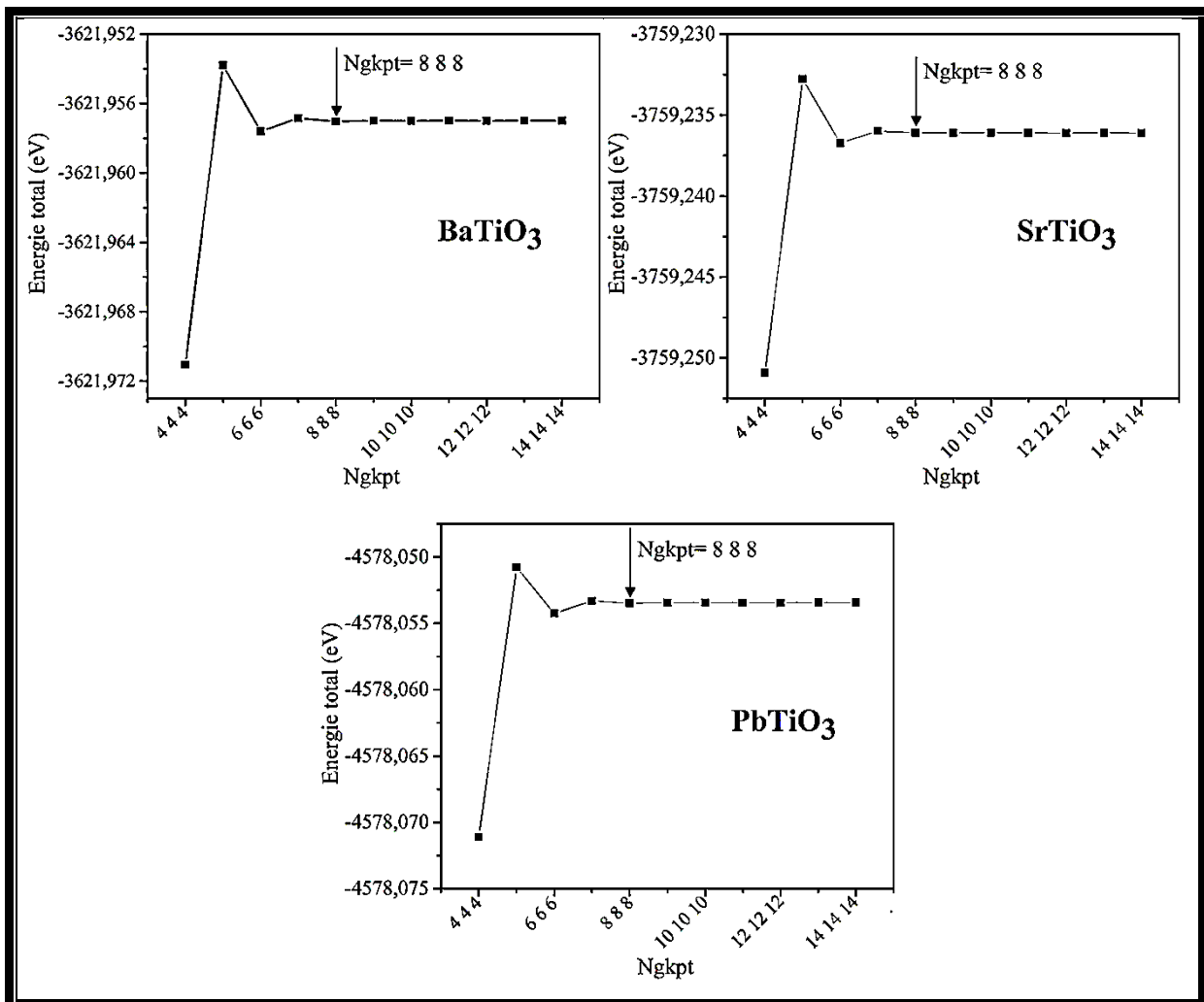


Figure III.2: Convergence de l'énergie totale en fonction de Ngkpt pour les composés $ATiO_3$ ($A=Ba, Sr, Pb$).

III-3 Propriétés structurales

Avant de calculer les propriétés que l'on cherche, il faut tout d'abord optimiser la structure pour obtenir une structure relaxée et plus stable qui correspond à une énergie totale minimale. Cela consiste à minimiser la pression et les forces dites forces d'Hellmann-Feynman [5, 6] exercés sur chaque atome du solide. Partant des paramètres expérimentaux proposés par Inoue et *al.* [7] pour le BaTiO₃ et ceux proposés par Abramov et *al.* [8] et Yong [9] respectivement pour le SrTiO₃ et le PbTiO₃, la structure des pérovskites étudiés est optimisée en variant les paramètres de maille (a, b, c), et les coordonnées des ions (x, y, z), tout en respectant la symétrie du système. La structure optimisée représente une maille relaxée (force nulle sur les atomes donc état d'équilibre pour le système). Le code CASTEP exploite l'algorithme proposé par Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [10] pour faire varier tous les paramètres structuraux ensemble et trouver la géométrie d'équilibre. La structure est considérée optimale lorsque les critères suivants sont remplis :

- Tolérance par rapport à l'énergie : 1.0×10^{-6} eV/atome.
- Tolérance par rapport aux forces maximales : 0,001 eV/Å.
- Tolérance par rapport au stress maximal : 0,005 GPa.
- Tolérance par rapport au déplacement maximal : 5.0×10^{-4} Å.

La **Figure III.3** illustre la structure cubique idéale des pérovskites ATiO₃ (A= Ba, Sr, Pb) et la première zone de Brillouin qui lui est associée ainsi qu'une identification des principaux points de haute symétrie. Comme nous l'avons signalé précédemment (dans le chapitre II), les pérovskites BaTiO₃, SrTiO₃ et PbTiO₃, adoptent la structure cubique idéale (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$, numéro 221) décrite par $a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. La maille élémentaire de cette structure contient une seule molécule. Dans cette structure, les trois atomes de O occupent les milieux des faces du cube [(1/2 1/2 0), (0 1/2 1/2), (1/2 0 1/2)], l'atome de Titane est positionné au centre de cube (1/2 1/2 1/2) et possède la coordinance 6. Cet atome est situé donc au centre d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par les atomes d'oxygène. L'atome Ba/Sr/Pb occupe les sommets (0 0 0) du cube et possède la coordinance 12.

Les résultats de l'optimisation des géométries des trois matériaux, sont rapportés dans le **Tableau III.1**. Les valeurs expérimentales et celles obtenues par d'autres calculs sont données dans le même tableau pour la comparaison. Les valeurs obtenues dans cette étude par une approximation du type GGA-PBE sont en parfait accord avec les valeurs expérimentales.

Les écarts des valeurs obtenues pour le paramètre de maille par rapport aux résultats expérimentaux sont de l'ordre de (0.157% [11], et 0.33% [12]) pour le BaTiO₃, (0.84% [13] et 0.82% [14]) pour le SrTiO₃ et (0.06% [15] et 0.03% [16]) pour le PbTiO₃. Nos calculs montrent que le PbTiO₃ possède une densité supérieure à celle du BaTiO₃ et que le SrTiO₃ est le moins dense.

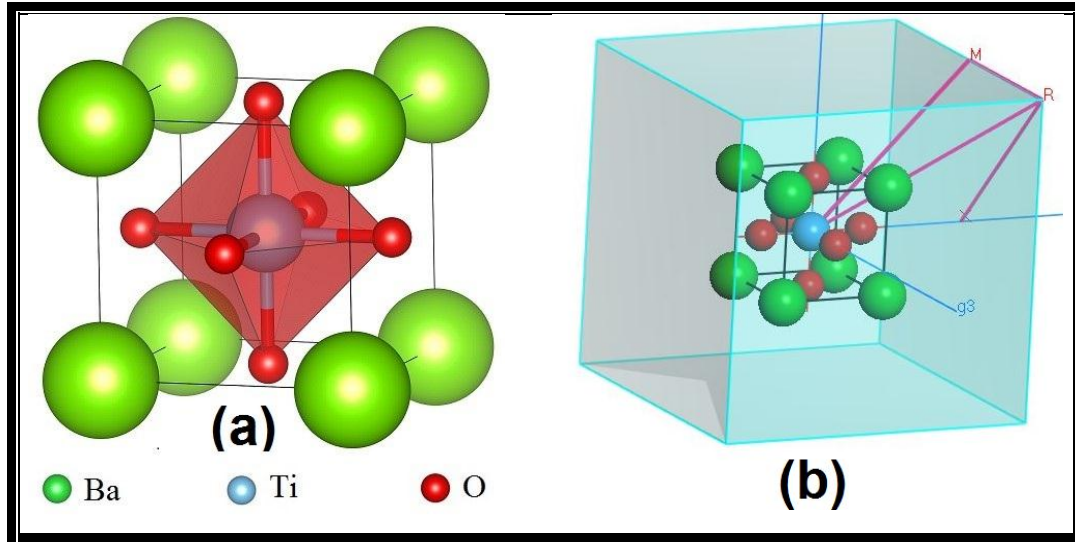


Figure III.3:(a). La structure de la phase cubique des pérovskites ATiO₃ (A=Ba, Sr, Pb). (b) et la zone de Brillouin de la maille élémentaire correspondante, les coordonnées des points spéciaux de haute symétrie

Tableau III.1: Les propriétés structurales des ATiO₃ (A= Ba, Sr, Pb); Paramètre du réseau, densité et distances interatomiques.

		a (Å)	ρ (g/cm ³)	d _{Ti-O} (Å)	d _{Ti-A} (Å)	d _{A-O} (Å)
SrTiO ₃	Nos calculs	3,9369	4.994	1.968	3.409	2.784
	Exp.	3.9040 ^d ,		-	-	-
		3.905 ^e				
Théo.	3.943 ^c		-	-	-	
BaTiO ₃	Nos calculs	4,0243	5.942	2.012	3.485	2.846
	Exp.	4.018 ^a ,		-	-	-
		4.000 ^b				
Théo.	4.035 ^c		-	-	-	
PbTiO ₃	Nos calculs	3,9713	8.036	1.986	3.439	2.808
	Exp.	3.969 ^f ,		1.99 ^h	-	2.81 ^h
		3.970 ^h				
Théo.	3.97 ⁱ		-	-	-	

a : [11], b : [12], d : [13], e : [14], f : [15], h : [16], c : [17], i : [18]

III-4 Propriétés électroniques

L'analyse de la structure électronique d'un composé permet de préciser son caractère (isolant, conducteur ou semi-conducteur) ainsi que la nature précise des liaisons entre les

atomes qui le constituent. Cette analyse permet une bonne compréhension des différentes propriétés du matériau à l'échelle macroscopique. En effet, la plupart des propriétés physiques sont directement liées aux propriétés électroniques. Pour caractériser la structure électronique d'un solide, nous disposons « d'outils » complémentaires qui sont la densité de charge, la densité d'états électroniques (DOS) et la structure des bandes d'énergie électroniques.

III-4.1 Diagrammes des bandes d'énergie et densités d'états électroniques

Dans cette partie, nous présentons les diagrammes des structures des bandes d'énergie et les densités d'états électroniques (DOS) total et partielles (PDOS) pour les trois composés (BaTiO_3 , SrTiO_3 et PbTiO_3). Les propriétés électroniques ont été calculées en utilisant les deux méthodes GGA-PBE et HSE06 avec une grille plus dense de points K $12 \times 12 \times 12$ ce qui correspond à (56 point).

Les structures des bandes d'énergie des trois pérovskites ATiO_3 ($A=\text{Sr}$, Ba et Pb) ont été calculées le long des points de hautes symétries dans la première zone de Brillouin, elles sont représentées dans la **Figure III.4**. On constate de grandes ressemblances entre les bandes de valence du SrTiO_3 et celles du PbTiO_3 ainsi que les bandes de conduction du BaTiO_3 avec celles du PbTiO_3 . Les diagrammes de la **Figure III.4** montrent que les trois matériaux sont des semi-conducteurs à gaps indirects. En effet, le maximum de la bande de valence (BV) se situe au point R pour BaTiO_3 , SrTiO_3 et X pour PbTiO_3 et le minimum de la bande de conduction (BC) se trouve au point Γ , ce qui nous donne un gap indirect de 1.85 eV pour le SrTiO_3 , 1.68 eV pour le PbTiO_3 et 1.75 eV pour le BaTiO_3 . Cependant, connaissant la tendance générale de la GGA à sous-estimer cette valeur [19], les valeurs réelles doivent être plus importantes. Pour avoir une estimation plus précise des gaps de ces matériaux, nous avons adopté une deuxième méthode pour le calcul des propriétés électroniques. Dans cette méthode, nous avons employé une fonctionnelle hybride de type HSE06 qui permet une meilleure évaluation de l'énergie d'échange et donc de l'ensemble des propriétés électroniques. Les diagrammes des structures des bandes obtenus dans cette approche sont rapportés sur la **Figure III.5**.

En dehors des ressemblances des deux structures calculées moyennant les deux approches GGA-PBE et HSE06, on constate une meilleure séparation de toutes les bandes dans l'approche HSE06. De plus, comme l'indique le **Tableau III.2**, les gaps calculés dans cette approche sont nettement plus proches aux valeurs expérimentales et sont bien meilleur que d'autres résultats théoriques ce qui justifie le choix de la fonctionnelle HSE06.

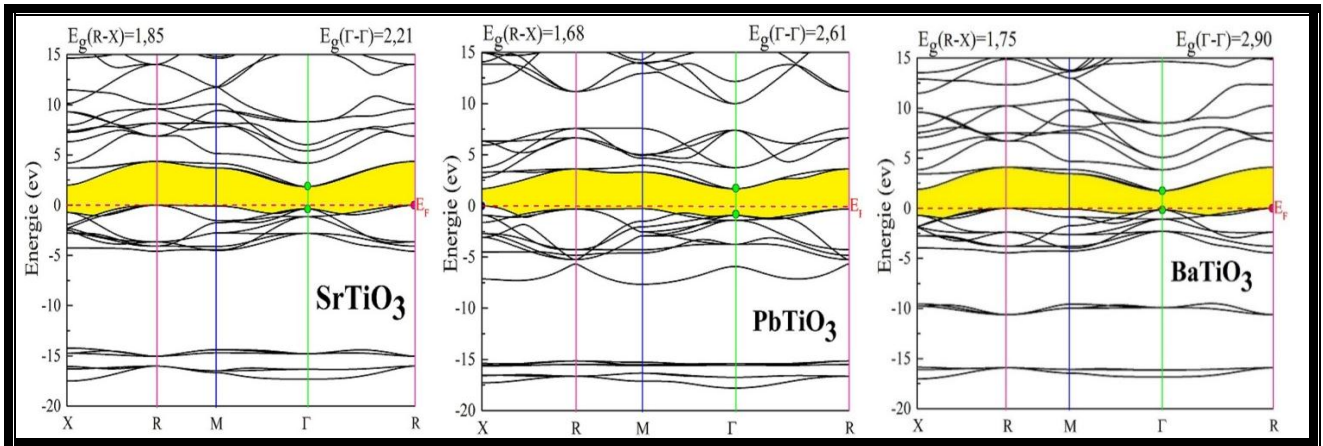


Figure III.4 : Structure des bandes d'énergie du BaTiO_3 , SrTiO_3 et PbTiO_3 calculée par GGA-PBE.

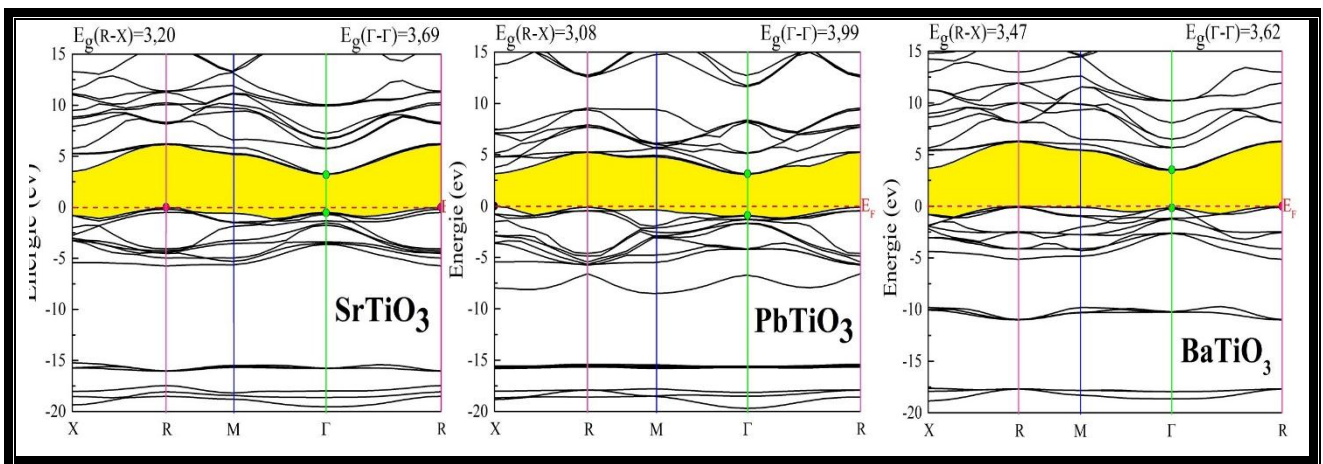


Figure III.5: La structure des bandes calculée suivant les points de haute symétrie avec l'usage d'une fonctionnelle hybride HSE06.

Les densités d'état total et partiel calculées sont présentées sur la **Figure III.6**. Les bandes de valences des pérovskites étudiées peuvent être classées en quatre groupes comme suite :

- Un premier groupe situé juste en dessous du niveau de fermi et s'étend jusqu'à -5 eV lui même peut être divisé en deux sous-groupes distincts V_1 et V_2 . Ce groupe dérive essentiellement des orbitales p de l'oxygène avec une faible contribution des orbitales d du titane.
- Le deuxième groupe que l'on ne trouve pas dans le cas du SrTiO_3 , est centré à environ -9.75 eV (groupe V_3). Il est formé d'une mixture d'orbitales p des atomes Ba et s des atomes O dans le cas du BaTiO_3 ou bien des orbitales s de Pb et des orbitales p de O dans le cas du PbTiO_3 .
- Le troisième groupe s'étale avec ces trois sous-groupes entre -13 eV et -17.5 eV. Principalement formé par les états s de l'oxygène dans le cas du BaTiO_3 , d'une mixture

d'orbitales s de O et d de Pb pour le PbTiO_3 et d'orbitales s de O et p de Sr pour le SrTiO_3 .

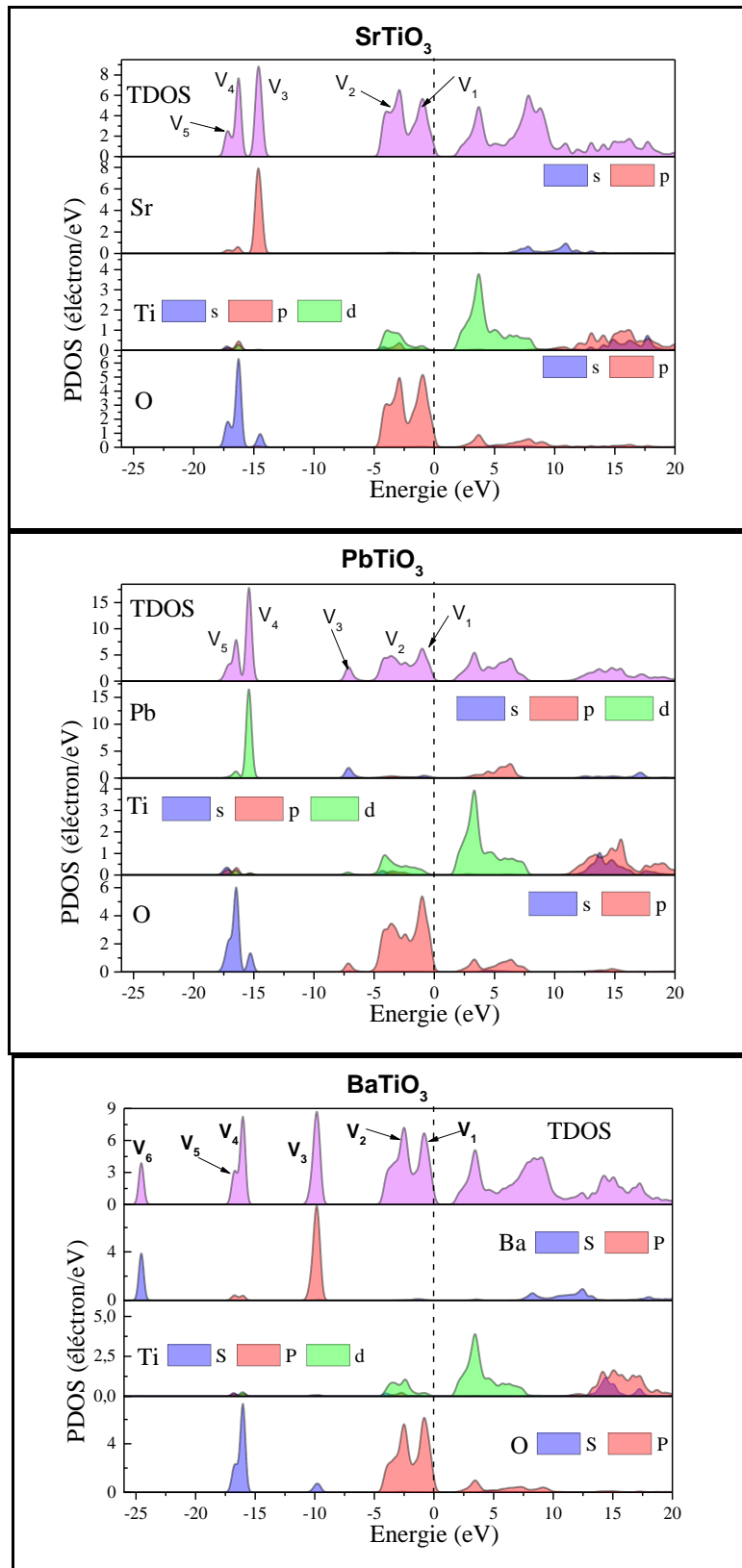


Figure III.6: distribution de la densité des états électroniques dans le SrTiO_3 , PbTiO_3 et BaTiO_3 calculée par GGA-PBE.

Tableau III.2: Gaps calculé par les deux approches GGA-PBE et HSE06, et comparaison avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles.

	Gap (eV)	Notre calcul		Autres calculs	Exp
		GGA-PBE	HSE06		
BaTiO ₃	Direct ($\Gamma-\Gamma$)	1,90	3,62	1.86 ^a , 3.7 ^a	-
	Indirect ($R-\Gamma$)	1,75	3,47	1.71 ^b , 3.49 ^a	3.2 [19]
SrTiO ₃	Direct ($\Gamma-\Gamma$)	2,21	3,69	2.18 ^c , 3.47 ^c	3.75 [23]
	Indirect ($R-\Gamma$)	1,85	3,20	1.80 ^c , 3.07 ^c	3.25 [23]
PbTiO ₃	Direct ($\Gamma-\Gamma$)	2,61	3,99	2.65 ^a , 4.15 ^a	-
	Indirect ($X-\Gamma$)	1,68	3,08	1.7 ^d , 3.52 ^a	3.4 [21]

a : [20], b : [21], c [17] d : [22]

III-4.2 Analyse des populations de Mulliken

La distribution de densité de charge est une propriété importante des solides dans la mesure où elle fournit une bonne description des propriétés chimiques. La liaison chimique résulte de la distribution de la charge électronique entre les atomes. Déterminer sa nature et son comportement dans un solide donné nécessite l'étude de la densité de charge électronique, qui joue un rôle central dans la détermination de l'ensemble des propriétés chimiques et physiques du composé. Le caractère ionique d'un matériau peut être lié au transfert de charge entre les cations et les anions qui le constituent. Pour cette raison, afin d'explorer les liaisons chimiques des trois matériaux ATiO₃ (A=Ba, Sr, Pb), nous avons calculé la charge transférée entre les cations et les anions de chacun de ces trois composés en se basant sur l'analyse de population de Mulliken. Les résultats de ce type de calcul ; charges partielles des orbitales, charge totale pour chaque atome et la charge transférée entre les constituants des trois pérovskites, sont rassemblés dans le **Tableau III.3**. Ce tableau montre que les charges se transfèrent de Ti et A (Ba, Sr, Pb) vers O. Les calculs effectués utilisant la GGA ont montré que, pour BaTiO₃ chaque atome Ba perd une charge égale à 1.47 *e* et chaque atome de Ti perd aussi une charge égale à 1.63 *e* et O reçoit 1.03 *e* de la charge totale transférée par les atomes de Ba et Ti. Pour SrTiO₃, Sr transfère une charge de 1.38 *e* et Ti transfère 0.85 où O reçoit 0.74 *e*. Dans le cas de PbTiO₃, Pb et Ti transfèrent 1.41 *e*, 0.88 *e* respectivement où O reçoit 0.76 *e*.

Il est à noter ici que les atomes d'oxygène O manquent de deux électrons pour que leurs couches externes (la couche de valence) soient complètes, par contre les atomes A (Ba, Sr, Pb) et Ti possède respectivement 2 et 4 électrons supplémentaires dans la dernière couche électronique. Ainsi, les matériaux considérés doivent posséder l'état de valence formelle $A^{2+}Ti^{4+}(O^{2-})_3$ où il y'a transfert total des charges entre les différents constituants (liaisons

purement ioniques). En effet, le caractère ionique d'un matériau peut être estimé à partir de la valence ionique effective, qui est définie par la différence entre la charge ionique formelle et la charge de Mulliken. Une valeur de zéro indique une liaison purement ionique, tandis que les valeurs supérieures à zéro indiquent des niveaux croissants de covalence [23]. Nos résultats donnent les états de valence effectifs $\text{Ba}^{1.47+}\text{Ti}^{1.63+}(\text{O}^{1.03-})_3$, $\text{Sr}^{1.38+}\text{Ti}^{0.85+}(\text{O}^{0.74-})_3$ et $\text{Pb}^{1.41+}\text{Ti}^{0.88+}(\text{O}^{0.76-})_3$. Par conséquent, à partir de ces résultats, on déduit que les liaisons de BaTiO_3 , SrTiO_3 et PbTiO_3 ne sont pas purement ioniques mais possèdent un degré élevé de covalence.

Le **Tableau III.4** donne une idée sur les interactions entre les populations électroniques des liaisons atomiques dans les trois pérovskites étudiées. On constate qu'il existe une forte interaction liante entre les atomes de titane Ti et les atomes d'oxygène O. En comparaison avec le BaTiO_3 , les populations électroniques de la liaison Ti-O sont plus importantes dans le cas du SrTiO_3 et PbTiO_3 . Selon la **Figure III.7**, la population de la liaison Ti-O indique le caractère covalent fort de cette liaison dans le SrTiO_3 et PbTiO_3 tandis qu'elle est ionique faible dans le cas du BaTiO_3 . Les populations négatives de la liaison A-O (A=Ba ou Pb) indique une interaction anti-liante entre ces deux populations, tandis que dans le cas du SrTiO_3 la faible population de la liaison Sr-O indique le caractère fortement ionique de cette liaison.

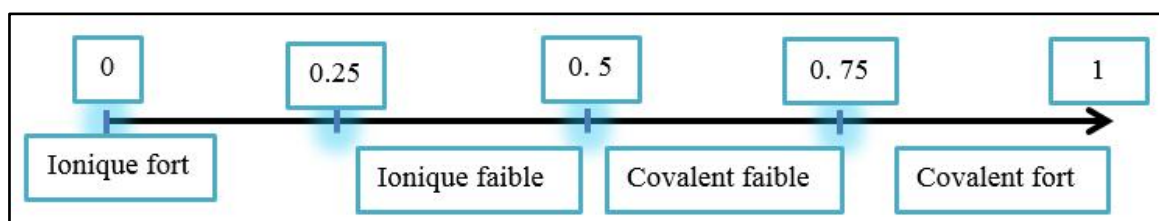


Figure III.7 : Classification des liaisons selon leur population électronique.

Tableau III.3: Charges partielles et totales et charges transférées pour ATiO_3 (A= Ba, Sr, Pb), issues de l'analyse de population de Mulliken.

		s (e)	p (e)	d (e)	Total (e)	charge (e)
BaTiO₃	Ba	1.84	6.01	0.68	8.53	1.47
	Ti	2.37	5.75	2.24	10.37	1.63
	O	1.99	5.04	-	7.03	-1.03
SrTiO₃	Sr	2.02	5.99	0.61	8.62	1.38
	Ti	2.30	6.64	2.20	11.15	0.85
	O	1.84	4.90	-	6.74	-0.74
PbTiO₃	Pb	1.66	0.92	10.00	12.59	1.41
	Ti	2.42	6.53	2.18	11.12	0.88
	O	1.87	4.89	-	6.76	-0.76

Tableau III.4: Population de Mulliken des liaisons atomique dans les pérovskites $ATiO_3$ ($A=Ba, Pb$ et Sr).

$ATiO_3$	Distance	Population	Longueur
BaTiO ₃	Ba – O	-1.11	2.84560
	Ti – O	0.27	2.01214
	O – O	-0.28	2.84560
PbTiO ₃	Pb – O	-0.34	2.80811
	Ti – O	1.10	1.98563
	O – O	-0.13	2.80811
SrTiO ₃	Sr – O	0.11	2.78380
	Ti – O	0.91	1.96845
	O – O	-0.13	2.78380

III-4.3 Densité de charges électroniques

Pour donner une bonne description des liaisons chimiques dans les trois pérovskites étudiées, nous avons calculé les densités de charges de ces matériaux ; les cartes de densité de charge peuvent servir comme un outil complémentaire pour parvenir à une bonne compréhension de la structure électronique du système étudié. Les **Figures III.8, III.9** et **III.10** présentent les distributions de charges sur les deux plans (110) et (001). Ces deux plans nous permettent d'envisager la liaison entre O et Ti (plan (110)), et la liaison O et Ba/Sr/Pb (plan (001)). Une première comparaison entre les cartes de densité de charges sur les deux plans considérés révèle une topologie similaire pour les deux pérovskites SrTiO₃ et PbTiO₃, un peu différente de celle du BaTiO₃. Ainsi, le profil général de la distribution des charges se ressemble dans le cas du SrTiO₃ et du PbTiO₃ indiquant ainsi une similitude de la nature des liaisons chimiques de ces deux matériaux. En effet, la délocalisation claire d'une partie du nuage électronique vers l'espace entre les deux atomes du titane Ti et de l'oxygène O visible dans le plan (110) corrobore l'analyse des populations de Mulliken indiquant le caractère fortement covalent de la liaison Ti-O dans ces deux composés (les deux atomes concernés « mettent en commun » leurs électrons de valence respectifs). Cependant, la répartition quasi-sphérique des électrons autour des atomes Ba/Sr/Pb et O dans le plan (001) confirme le caractère fortement ionique de la liaison entre ces deux atomes.

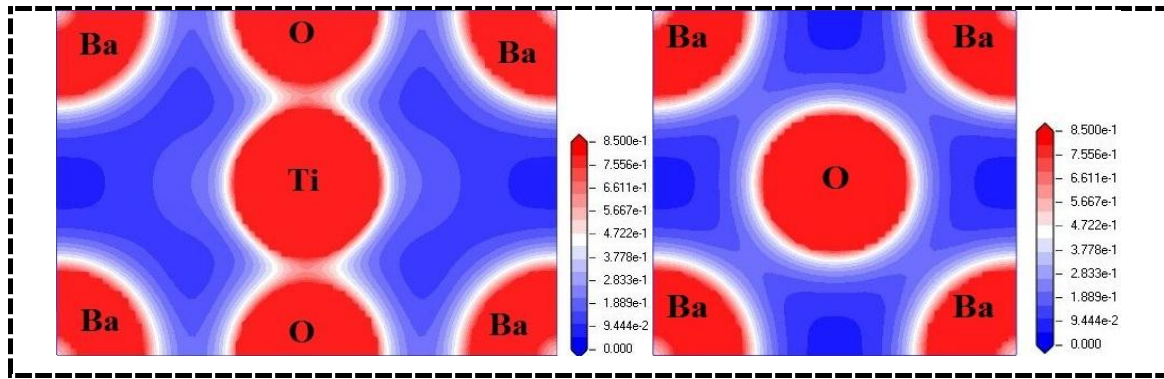


Figure III.8: Distribution des Charges électroniques de valence dans le plan (110) (partie gauche) et dans le plan (001) (partie droite) pour BaTiO_3 , calculée par la GGA.

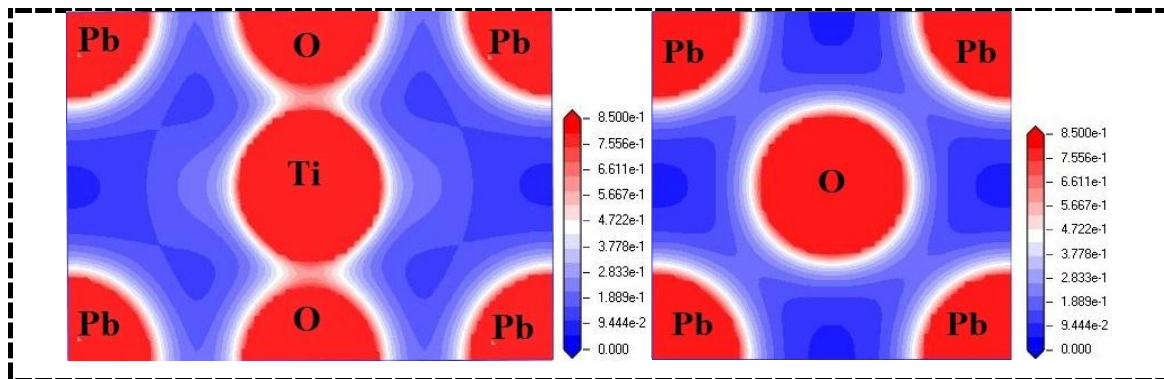


Figure III.9: Distribution des Charges électroniques de valence dans le plan (110) (partie gauche) et dans le plan (001) (partie droite) pour PbTiO_3 , calculée par la GGA.

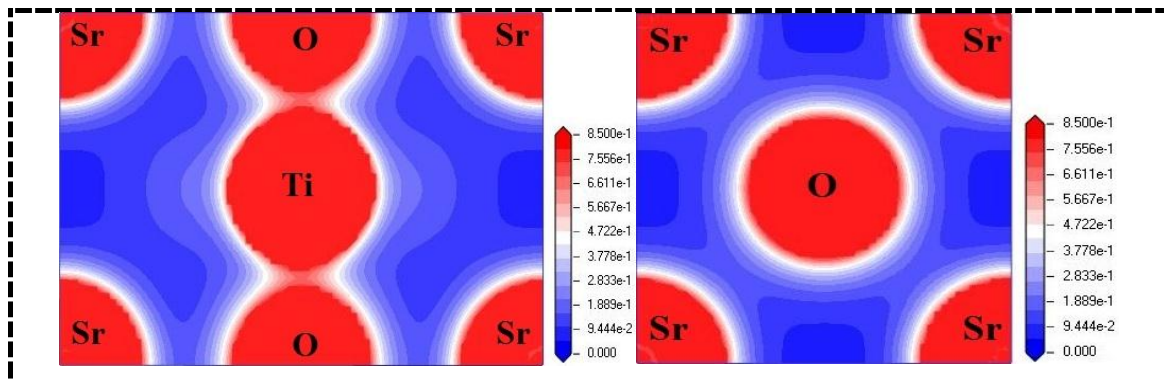


Figure III.10: Distribution des Charges électroniques de valence dans le plan (110) (partie gauche) et dans le plan (001) (partie droite) pour SrTiO_3 , calculée par la GGA.

III-5 Propriétés optiques

Lorsqu'une onde électromagnétique de puissance suffisante éclaire sur un matériau, elle induit des transitions d'électrons entre les états occupés (au-dessous E_F) et les états inoccupés (au-dessus E_F). Il est clair que l'étude de ces transitions devait fournir une certaine compréhension des propriétés électroniques des matériaux comme la structure de bandes d'énergie.

Les spectres de la réflectivité, de l'absorption, de l'indice de réfraction, du coefficient d'extinction et la fonction diélectrique décrivant la réponse optique des pérovskites SrTiO₃, BaTiO₃ et PbTiO₃ ont été calculée dans une large gamme spectrale pour trois polarisations de l'onde incidente. Les résultats des calculs effectués dans l'approximation GGA-PBE moyennant une grille d'échantillonnage plus dense des points k $12 \times 12 \times 12$ seront présentés et discutés dans cette partie.

III-5.1 La fonction diélectrique

La fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ qui décrit la réponse optique d'un matériau est déterminée par les transitions électroniques entre les bandes de conduction et les bandes de valence. Elle met en contribution une partie réelle et une autre imaginaire. La **Figure III.11** donne l'évolution des parties réelle et imaginaire pour les composés BaTiO₃, SrTiO₃ et PbTiO₃ dans la gamme d'énergie [0 eV-30 eV]. Pour les trois polarisations parallèles aux axes [100],[010] et [001].

Nous signalons à ce niveau que les courbes sont identiques dans les trois directions. Donc les propriétés optiques de ces matériaux sont isotropes.

La partie imaginaire de la fonction diélectrique est liée à l'absorption dans la matière. Il est donc possible de donner des explications aux pics observés dans $\varepsilon_2(\omega)$ à partir des spectres DOS calculés. Le pic le plus intense centré à 4.19 eV, 3.91 eV et 3.87 eV respectivement pour et SrTiO₃, BaTiO₃ et PbTiO₃ sont probablement due à des transitions entre les états occupés de la structure V_1 d la bande de valence juste au-dessous du niveau de Fermi aux états inoccupés de la bande de conduction en dessus du niveau de Fermi, ces pics appariassent aussi dans les spectres de l'absorption est du coefficient d'extinction de chaque matériau. En plus de ce pics, on observe plusieurs pics d'absorptions dans le domaine des fréquences situé entre 0 et 20 eV, le plus important est situé dans l'UV et centré a environ 7.66 eV, 6.90 eV et 6.31 eV respectivement pour SrTiO₃, BaTiO₃ et PbTiO₃ indiquant une absorption modéré des UV.

Les valeurs des constantes diélectriques statiques $\varepsilon_1(0)$ sont 10.54 eV, 6.41 eV, 10.99 eV pour respectivement BaTiO₃, SrTiO₃ et PbTiO₃. On note que les faibles valeurs du gap correspondent aux grandes valeurs de $\varepsilon_1(0)$. Ceci peut être expliqué par le model de Penn [24] donnée par l'expression :

$$\epsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar \omega_p}{E_g} \right)^2 \quad (\text{III.1})$$

Où ω_p est la fréquence de résonance des oscillations du plasma.

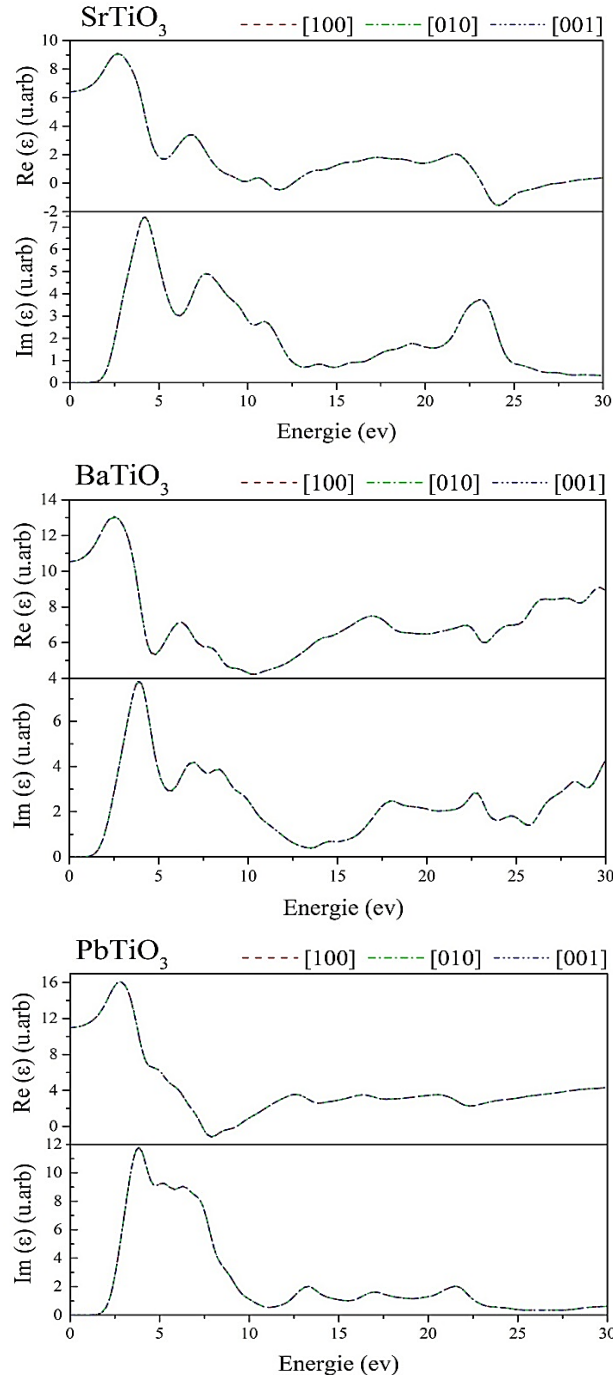


Figure III.11 : L'évolution des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du $ATiO_3$ ($A = Sr, Ba, Pb$) pour les trois polarisations.

III-5.2 Spectres de la réflectivité

On peut définir un autre paramètre très important qui est celui du coefficient de réflexion $R(\omega)$, qui caractérise la partie d'énergie réfléchi à l'interface du solide. Cette

quantité est liée à la fonction diélectrique par la relation (I.98). Les spectres de la réflectivité de nos pérovskites $ATiO_3$ ($A=Sr, Ba$ et Pb) sont représentés dans les **Figures III.12**.

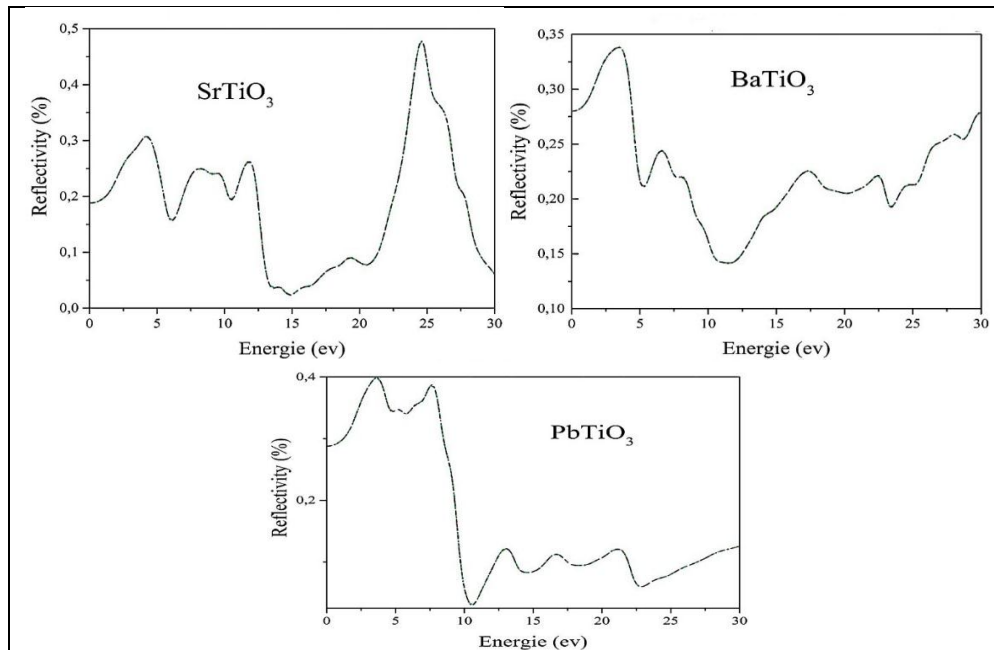


Figure III.12: Les spectres de la réflectivité des pérovskites ($ATiO_3$).

La réflectivité des pérovskites $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ et $PbTiO_3$ augmente progressivement jusqu'à environ 3.5 eV (3.43 eV pour $BaTiO_3$ et 3.61 eV pour $PbTiO_3$) avant de décroître. Le $BaTiO_3$ et $PbTiO_3$ ont une réflectivité faible, avec une valeur maximale d'environ 35% (34% pour le $BaTiO_3$ et 36% pour $PbTiO_3$). La réflectivité maximale de ces composés se produit entre 2.5 et 3.5 eV, qui est le domaine de l'ultraviolet. Les composés peuvent donc servir comme matériaux réflecteurs pour les UV.

III-5.2 Spectres de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction

L'interaction de la lumière avec le milieu est exprimée par l'indice de réfraction complexe. Cette quantité peut être obtenue facilement car on connaît les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique. Ces deux grandeurs sont liées par les relations (I.98) et (I.99). Les **Figures III.13** présentent les variations de l'indice de réflexion et du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie des photons incidents.

L'indice de réfraction statique $n(0)$ s'avère avoir une valeur de 3,25 eV, 2,53 eV et 3,75 eV pour les trois pérovskites $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ et $PbTiO_3$ respectivement. L'indice de réfraction $n(\omega)$ augmente avec l'accroissement de l'énergie des photons pour atteindre sa valeur maximale à environ 3,60 eV, 3 eV et 4 eV dans la gamme des énergies des rayons

ultraviolets, puis diminue pour atteindre un minimum d'environ 2,113 pour BaTiO₃, 0.391 pour SrTiO₃ et 0.976 pour PbTiO₃.

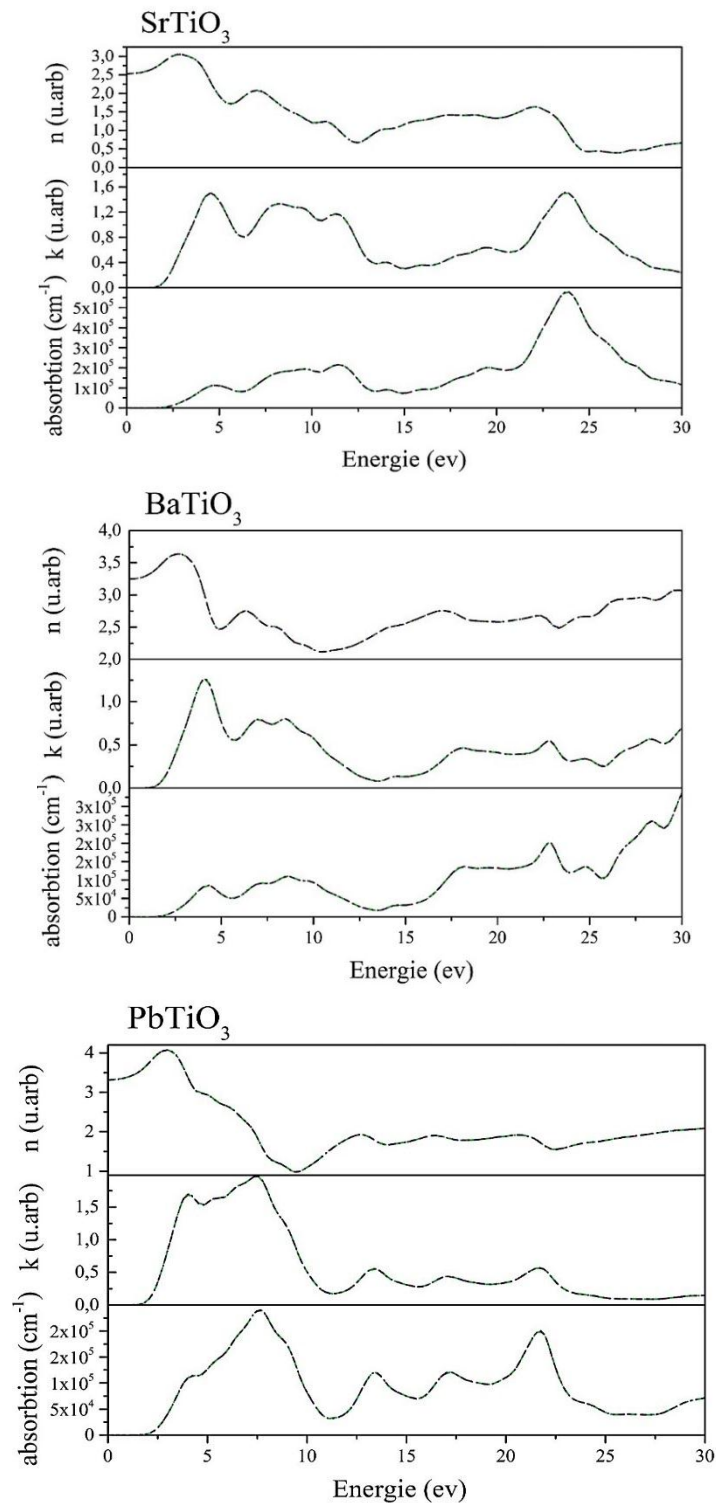


Figure III.13: Absorption optique, coefficient d'extinction k et l'indice de réfraction n en fonction de l'énergie du photon incident des pérovskites ATiO₃ (A=Sr, Ba et Pb).

Les courbes de variation du coefficient d'extinction $k(\omega)$ présentent plusieurs pics dont le plus intense est situé à 4 eV, 5 et 4.5 eV pour BaTiO₃, SrTiO₃ et PbTiO₃ respectivement. D'après les spectres d'absorption, le seuil d'absorption commence à partir d'environ 1.86 eV, 2.31 et 2.12 pour BaTiO₃, SrTiO₃ et PbTiO₃ respectivement, correspondant à la différence des énergies $R^{BV} \rightarrow \Gamma^{BC}$ pour BaTiO₃ et SrTiO₃ et $X^{BV} \rightarrow \Gamma^{BC}$ pour PbTiO₃.

III-6 Les propriétés élastiques

Les constants élastiques C_{ij} déterminent la réponse d'un matériau à des forces (contraintes) externes, elles jouent un rôle très important dans la résistance mécanique du matériau. Elles nous fournissent également des informations sur le caractère des liaisons entre les plans atomiques adjacents, comme elles peuvent être une source d'information sur l'anisotropie dans le matériau et enfin la stabilité mécanique de la structure. Les pérovskites ATiO₃ (A= Ba, Sr, Pb) qui cristallise dans le système cubique, possède trois constants élastiques indépendants à savoir C_{11} , C_{12} et C_{44} (Voir **Chapitre I**).

Les valeurs prédites par nos calculs et celle d'autres travaux sont présentés dans le **Tableau III.5**. Il est intéressant de constater que les constants élastiques que nous avons calculés, sont plus proches aux valeurs expérimentales que celles de la majorité des travaux théoriques effectués sur les trois matériaux. Nos résultats montrent que :

- Les conditions de stabilité mécanique (les critères de Born) sont toutes satisfaites $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11} > C_{12}$ et $C_{11} + 2C_{12} > 0$ (voire les critères de stabilité dans le **Chapitre I**), les trois matériaux sont donc mécaniquement stables.
- La valeur relativement élevé de C_{11} indique que les trois matériaux résistent bien à une compression sous l'action de contrainte uni-axiale suivant les trois directions x, y et z. De plus le PbTiO₃ est plus résistant de telles contraintes que BaTiO₃ et SrTiO₃.
- La faibles valeurs de C_{44} dans le cas de PbTiO₃ et BaTiO₃ indiquent que ces deux matériaux sont moins résistant à un cisaillement monoclinique dans les plans (100), (010) et (001) que le SrTiO₃.

Toutefois, nous tenant à mentionner que pour ces composés, les calculs théoriques ont tendance à fournir des résultats qui dévient considérablement des données expérimentaux (**Tableau III.5**). Cette tendance s'explique par le fait que dans un calcul théorique on considère une structure idéale et parfaite, les effets des défauts cristallins ne sont pas inclus (dislocation, défauts d'empilements, joint de grains ex...).

Tableau III.5: Les constantes élasticités C_{ij} des $ATiO_3$ ($A = Ba, Sr, Pb$), calculées en utilisant la GGA-PBE.

		C_{11}	C_{12}	C_{44}
BaTiO ₃	Nos calculs	280.5	101.6	120.4
	Exp	206 ^a	140 ^a	126 ^a
	Theo	305 ^b , 282 ^c , 294.6 ^d	106 ^b , 107.8 ^c , 96.9 ^d	128 ^b , 122.4 ^c , 105 ^d
SrTiO ₃	Nos calculs	313.0	98.3	109.8
	Exp	317.2 ^e	102.5 ^e	123.5 ^e
	Theo	351.4 ^f , 421 ^c , 325.9 ^d	113 ^f , 122.1 ^c , 88.3 ^d	137.3 ^f , 133.2 ^c , 92.7 ^d
PbTiO ₃	Nos calculs	279.0	118.0	98.6
	Exp	229.0 ^g	101.0 ^g	100.0 ^g
	Theo	450.3 ^c , 325 ^c , 383 ^h	261.4 ^c , 158 ^c , 151 ^h	112.8 ^c , 107 ^c , 120 ^h

a: [25], b: [26], c: [27], d: [28], e : [29], f : [30], g : [31], h : [32]

Les modules élastiques poly-cristallins des trois matériaux incluant ; le module de compressibilité B , le module de cisaillement G , le module de Young E et le coefficient de poisson ν , ont été calculés à partir des constantes élastiques C_{ij} , dans les trois approximations : Voigt [33], Reuss [34], et Hill [35]. Les valeurs obtenues sont rapportées dans le **Tableau III.6**.

Tableau III.6: Modules d'élasticité isotropes ; $B_V, B_R, B_H, G_V, G_R, G_H, E$ et ν pour $ATiO_3$ ($A = Ba, Sr, Pb$), calculés à 0 GPa utilisant GGA.

$ATiO_3$	B_V	B_R	B_H	G_V	G_R	G_H	E_H	ν	B/G
SrTiO ₃	169.8	169.8	169.8	108.8	108.8	108.8	266	0.239	1.560
BaTiO ₃	161.2	161.2	161.2	108	105.7	106.9	226.4	0.266	1.507
PbTiO ₃	171.7	171.7	171.7	91.4	90.5	90.9	208.9	0.297	1.888

À partir ces résultats, on tire les constatations suivantes :

- La valeur de B (module de compressibilité) du composé PbTiO₃ est plus grande que celles des autres composés (BaTiO₃ et SrTiO₃). Cela suggère que le PbTiO₃ est plus résistant à un changement de volume sous l'action d'une pression hydrostatique. Etant donné que le module de compressibilité pour un système cubique dépend des deux constantes C_{11} et C_{12} , et que $C_{11} > C_{12}$ pour les matériaux étudiés ici, la valeur de C_{11} détermine le comportement de la compressibilité de ces systèmes qui augmente dans le sens $B(\text{PbTiO}_3) > B(\text{SrTiO}_3) > B(\text{BaTiO}_3)$.
- Sont autant que le contraste soit prononcé, le module de Young E et le module de cisaillement G du SrTiO₃ sont plus grands que ceux de BaTiO₃ et PbTiO₃, donc SrTiO₃ est plus résistant à la traction (plus rigide) et au cisaillement que le BaTiO₃ et le PbTiO₃.

- Pour les trois pérovskites, le module de cisaillement G est inférieure au module de compressibilité B , par conséquent on déduit qu'ils sont plus résistifs à la compression volumique qu'au cisaillement.
- On peut remarquer aussi sur le tableau que $\nu(\text{SrTiO}_3) < \nu(\text{BaTiO}_3) < \nu(\text{PbTiO}_3)$. Les petites valeurs de ν nous indiquent la stabilité mécanique de ces pérovskites.
- La résistance d'un matériau aux dommages causés par un champ de forces de cisaillement et de compression (ou bien sa ductilité) est déterminée le rapport B/G . Pugh [36], a proposé la relation empirique ($B/G = 1.75$) reliant le module de compressibilité B au module de cisaillement. Si $B/G > 1.75$, le matériau est ductile, autrement, il est fragile. Les valeurs du rapport B/G sont inférieures à 1.75 pour les deux pérovskites BaTiO_3 et SrTiO_3 . Par conséquent, d'après la suggestion de Pugh, BaTiO_3 et SrTiO_3 doivent être classés comme matériaux fragiles. Par contre, PbTiO_3 doit être classé ductile.

III-7 Anisotropie du comportement élastique

L'anisotropie cristalline reflète l'arrangement atomique et les différents caractères des liaisons dans les différentes directions. L'anisotropie élastique joue un rôle important pour plusieurs propriétés mécaniques (ex : dynamique des dislocations et instabilité élastique). L'indice d'anisotropie universel (voir **chapitre I**) calculé, indique que le comportement élastique du composé SrTiO_3 ($A^U = 0.0006$) est pratiquement isotrope tandis que les deux composés BaTiO_3 ($A^U = 0.10704$) et PbTiO_3 ($A^U = 0.10704$) présentent un certain degré d'anisotropie qui est relativement fiable.

Comme nous l'avons signalé dans le chapitre I, une méthode pratique qui permet de mieux quantifier l'anisotropie élastique d'un matériau consiste à étudier la dépendance directionnelle du module de Young. La procédure est celle exposée dans le **Chapitre I**. Dans cette approche, une surface parfaitement sphérique indique un comportement isotrope pour le module de Young (Module constant pour toutes les directions). Toute déviation de la forme sphérique indique un certain degré d'anisotropie que l'on peut voir et quantifier (voir le **Chapitre I, section I-2.7**).

Les surfaces obtenues pour les trois matériaux et les intersections de ces surfaces avec les plans de hautes symétries (**Figures III.14**) sont en bon accord avec les valeurs de l'indice universel d'anisotropie. Dans le cas du composé SrTiO_3 , on remarque une surface parfaitement sphérique (**Figure III.14.a**) et des contours circulaires dans les plans $[100]$ (yz), $[010]$ (xz) et $[001]$ (xy) (**Figure III.14.b**) ce qui indique un comportement isotrope pour le module Young. Cela revient à dire que toutes les directions de l'espace sont équivalentes pour

cette grandeur élastique. Cependant, les surfaces obtenues dans le cas des deux composés BaTiO₃ et PbTiO₃ affichent une faible déviation de la forme sphérique idéale.

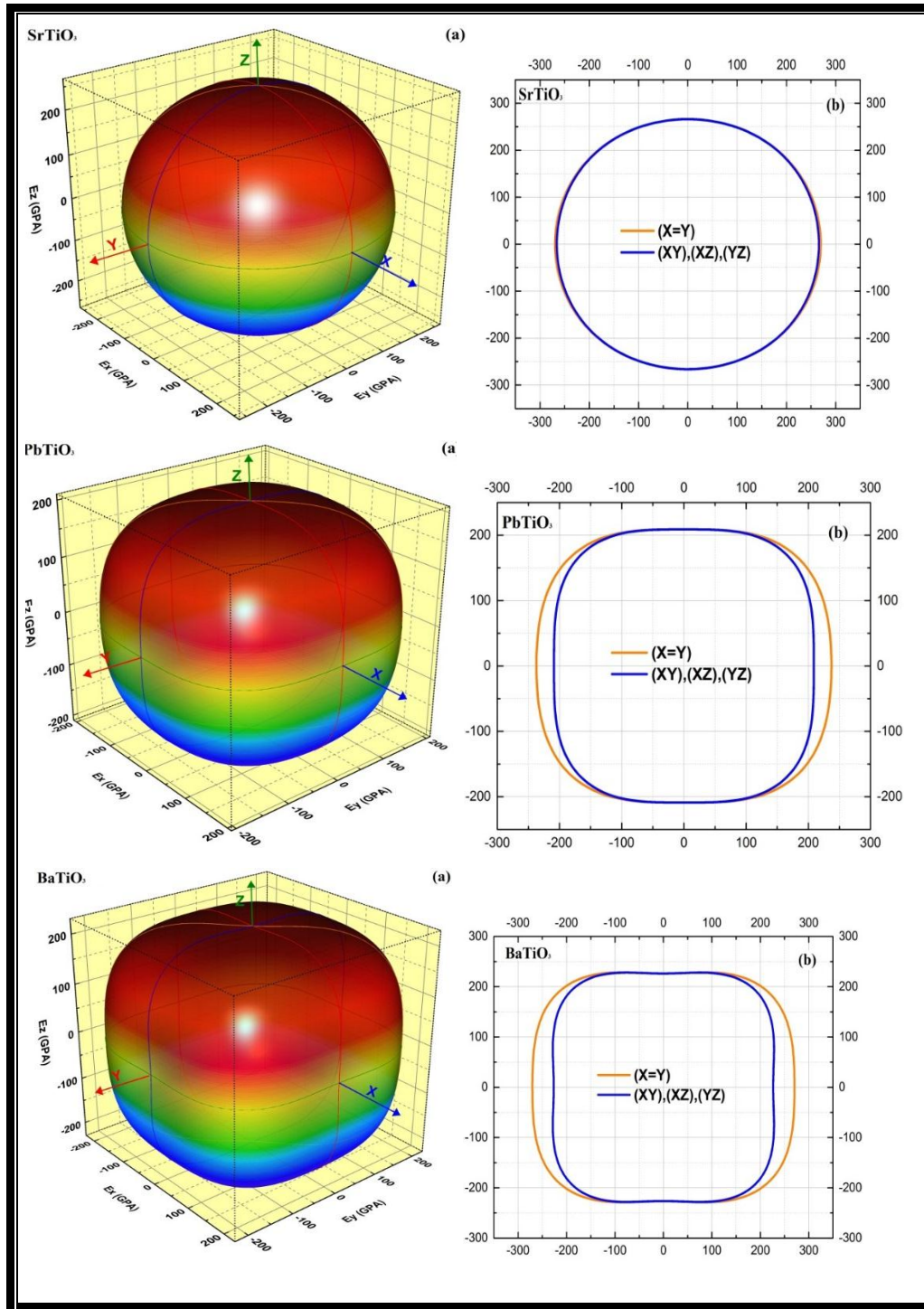


Figure III.14: Anisotropie du module de Young dans les composés ATiO₃. (a) Représentation 3D de la dépendance spatiale de E. (b) Intersections de la surface avec les plans (xy), (xz), (yz) et le plan perpendiculaire a au plan (xy) ne coupant pas l'axe z.

III-8 Température de Debye

Moyennant les équations (I.86) a (I.89) du Chapitre I, nous avons calculé les vitesses de propagation longitudinal (v_l), transversal (v_t) et moyenne (v_m) des ondes acoustiques élastiques isotropes puis les températures de Debye θ_D des pérovskites SrTiO₃, BaTiO₃ et PbTiO₃. Les résultats sont récapitulés dans le **Tableau III.7**. Pour l'ensemble des systèmes étudiés, il apparaît clair que les ondes élastiques isotropes longitudinales se propagent plus rapidement que les ondes élastiques isotropes transversales. La vitesse moyenne de propagation des ondes acoustiques diminue en allant de SrTiO₃ à PbTiO₃, c.-à-d., dans le sens de décroissance du module de cisaillement de ces composés (G) et dans l'ordre croissant de la densité. Les trois composés sont caractérisés par des températures de Debye relativement élevées comme le montre le **Tableau III.7**. La valeur de θ_D décroît comme suit θ_D (SrTiO₃) > θ_D (BaTiO₃) > θ_D (PbTiO₃). De plus, une température de Debye élevée indique une conductivité thermique élevée, de ce fait on peut prédire que le SrTiO₃ conduit mieux la chaleur que PbTiO₃ et BaTiO₃.

Tableau III.7: Température de Debye, densité et vitesse de propagation des ondes longitudinales, transversales et moyennes pour ATiO₃ (A= Ba, Sr, PB), calculées à 0 GPa utilisant GGA.

	ρ (g / cm ³)	v_l (m / s)	v_t (m / s)	v_m (m / s)	θ_D (K)
SrTiO ₃	4.994	7940	4667	5173	668.94
BaTiO ₃	5.942	7149	4241	4697	594.19
PbTiO ₃	8.036	6037	3363	3745	480.08

Conclusion

Par un calcul ab-initio effectué dans le cadre de la DFT et la méthode des pseudo-potentiels et des ondes planes, les géométries d'équilibre, de trois pérovskites cubique SrTiO₃, BaTiO₃ et PbTiO₃ ont été déterminées. Les calculs des structures des bandes d'énergie montrent ces matériaux sont des semi-conducteurs. L'analyse des populations électroniques de Mulliken et les diagrammes des densités de charges nous ont permis de déterminer la nature des liaisons qui assurent la cohésion de ces matériaux. Les calculs montrent que les liaisons chimiques dans ces différentes pérovskites sont caractérisées par un mélange covalente-ionique. D'autre part, les propriétés optiques, en l'occurrence : la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, l'absorption et la réflectivité ont été calculés et commentés pour une large gamme de fréquences spectrales. Les constantes et les modules qui décrivent le comportement élastique de ces matériaux, ainsi que

l'anisotropie de leurs comportements élastiques ont aussi été étudiés. Les résultats obtenus dans cette étude sont en parfait accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

Références bibliographiques du chapitre III

- [1]: M. D. Segall, P. J. D Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark and M. C. Payne, *J. Phys. Cond. Matter.* 2002, 14, 2717.
- [2]: J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77 (18), 3865.
- [3]: D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B.* 1990, 41, 7892-7895.
- [4]: H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B.* 1976, 13 (12), 5188.
- [5]: R. Feynman, *Phys. Rev.* 1939, 56, 340.
- [6]: H. Hellmann. Franz Deuticke, Leipzig, 1937.
- [7]: N. Inoue, T. Okamatsu, A. Ando, H. Takagi, T. Hashimoto, C. Moriyoshi and Y. Kuroiwa, *Japanese Journal of Applied Physics.* 2009, 48, 09KF03-1-09HF03-4.
- [8]: Yu. A. Abramov, V. G. Tsirelson, V. E. Zavodnik, S. A. Ivanov and I. D. Brown, *Acta Cryst. B.* 1995, 51, 942-951.
- [9]: L. Yong, N. Lihong, X. Gang, S. Chenlu, H. Gaorong and Y. Zheng, *Physica. B. Cond.Matte.* 2008, 403, 3863-3866.
- [10]: T. H. Fischer and J. Almlof, *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 9768-9774.
- [11]: F. J. Gotor, C. Real, M. J. Dianez and J. M. Criado, *J. Solid State Chem.* 1996,123, 301.
- [12]: S. J. Mousavi, M. R. Abolhassani, P. Poorahmad, A. Javid-Jam and A. Poorhabib-yekta, *J. Appl. Maths.* 2008, 5 (17), 25.
- [13]: R. King-Smith and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B.* 1994, 49 (9), 5828-5844.
- [14]: J. P. Buban, H. Iddir and S.Ogut, *Phys. Rev. B.* 2004, 69, 180102.
- [15]: Y. Kuroiwa, S. Aoyagi, A. Sawada, J. Harada, E. Nishibori, M. Takata and M. Sakata, *Phys. Rev. Lett.* 2001, 87 (21), 217601.
- [16]: A. M. Glazer and S. A. Mabud, *Acta Cryst. Sect. B.* 1978, 34, 1065.
- [17]: R. Wahl, D. Vogtenhuber and G. Kresse, *Phys. Rev. B.* 2008, 78, 104116.
- [18]: J. A. Rodriguez, A. Etxebarria, L. González and A. Maiti, *Journal of Chemical Physics.* 2002, 117 (6), 2699-2709.
- [19]: R.W. Godby, M. Schluter and L. Sham, *Phys. Rev. B.* 1987, 36, 6497.
- [20]: S. Piskunov, E. Heifets, R.I. Eglitis and G. Borstel, *Computational Materials Science.* 2004, 29, 165–178.
- [21]: S. Sanna, C. Thierfelder, S. Wippermann, T. P. Sinha and W. G. Schmidt, *Phys. Rev. B.* 2011, 83, 054112.
- [22]: S. M. Hosseini, T. Movlaroooy and A. Kompany, *Physica. B.* 2007, 391, 316–321.
- [23]: M. D. Segall, R. Shah, C. J. Pickard and M.C. Payne, *Phys. Rev. B.* 1996, 54 (3), 16317.

- [24]: D. R. Penn, *Phy. Rev.* 1962, 128 (5), 2093.
- [25]: K. H. Hellwege and A. M. Hellwege, “Ferroelectrics and Related Substances”, *Landolt-Bornstein, Springer Verlag, Berlin*, 1969. 3.
- [26]: J. J. Wang, F. Y. Meng, X. Q. Ma, M. X. Xu and L. Q. Chen, *J. Appl. Phys.* 2010, 108, 034107.
- [27]: S. Piskunov, E. Heifets, R.I. Eglitis and G. Borstel, *Computational Materials Science.* 2004, 29, 165–178.
- [28]: W. Huang, H. Yang, G. Lu and Y. Gao, *Physica.B.* 2012, 11-020, 14-18.
- [29]: R.O. Bell and G. Rupprecht, *Phys. Rev.* 1963, 129, 90.
- [30]: F. El-Mellouhi, E. N. Brothers, M. J. Lucero and G. E. Scuseria, *Phys. Rev. B.* 2011, 84, 115122.
- [31]: Z. Li, M. Grimsditch, C.M. Foster, S.K. Chan, *J. Phys. Chem. Solids.* 1996, 57, 1433.
- [32]: Liu, G. Xu, C. Song, Z. Ren, G. Han and Y. Zheng, *Materials Science and Engineering. A.* 2008, 472, 269–272.
- [33]: W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, édité par Taubner, Leipzig, 1929.
- [34]: A. Reuss and Z. *Angew. Math. Mech.* 1929, 9, 49.
- [35]: R. Hill, *Proc. Phys. Soc. London.* 1952, 65, 349.
- [36]: S. F. Pugh, *Phil. Mag.* 1954, 45 (367), 823.

Conclusion

Générale

Conclusion générale

Par une approche DFT, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des semi-conducteurs appartenant à la famille des pérovskites ATO_3 (A=Ba, Sr, Pb). Nous avons adopté dans cette étude la technique des pseudo-potentielle couplée avec la méthode des ondes planes implémentés dans le code CASTEP. Pour le traitement du terme d'échange et de corrélation, nous avons utilisé deux approches. Le premier est basé sur l'approximation du gradient généralisé GGA paramétrées par Perdew-Burk-Ernzerhof. Pour donner une meilleure estimation des propriétés électroniques et de l'énergie du gap nous avons adopté une deuxième approche dans laquelle nous avons fait recourir à une fonctionnelle hybride HSE06.

Après tests de convergence, les propriétés structurales ont été déterminées dans un processus itératif de minimisation de l'énergie totale par relaxation des structures et optimisation des paramètres de maille et des positions atomiques. Les résultats trouvés sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

Les calculs effectués sur la structure électronique, ont montré que les trois composés pérovskites étudiés sont des semi-conducteurs. L'emploi de la fonctionnelle hybride HSE06 a considérablement amélioré les valeurs des gaps qui sont en excellent accord avec l'expérience. En se basant sur l'analyse des populations de Mulliken, et les diagrammes de distribution des charges, le caractère covalent et ionique mixte de la liaison titane-oxygène est mis en évidence. L'analyse des spectres des densités d'états électroniques (PDOS), nous a permis d'interpréter les spectres de la réponse optique des matériaux étudiés dans une large gamme de fréquences spectrales.

Les calculs des constants élastiques ont montré que les pérovskites $ATiO_3$ (A=Ba, Sr, Pb) résistent à la compression et au cisaillement. Les constants élastiques obtenus à 0 GPa avec la GGA, obéissent aux conditions de stabilité mécanique de Born, indiquant ainsi la stabilité mécanique de la structure pérovskite cubique pour les trois systèmes. Les résultats obtenus pour les modules d'élasticité isotropes ; module de compressibilité B, module de cisaillement G et module de Young E ont montré la décroissance des valeurs de ces trois paramètres en passant de $BaTiO_3$ à $SrTiO_3$ puis au $PbTiO_3$. Le comportement élastique de ces matériaux indique que le $SrTiO_3$ est pratiquement isotrope, contrairement au $BaTiO_3$ et $PbTiO_3$ qui

affiche un certain degré d'anisotropie. Les rapports B/G montrent que BaTiO_3 et SrTiO_3 doivent être classés comme matériaux fragiles tandis que le PbTiO_3 est ductile.

Les résultats obtenus dans toutes les parties de ce travail sont cohérents et en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature, ce qui encourage la poursuite de ce travail à l'avenir sur cette ligne de recherche est très intéressant, et aujourd'hui, grâce à l'impact scientifique et technologique, qui le sujet est encore à attirer de nombreux chercheurs du monde entier.

À la fin j'espère que le travail réalisé dans ce mémoire de master permettra d'ouvrir de nouvelles perspectives dans l'étude ab-initio des matériaux pérovskites.

الملخص

في هذا البحث قدمنا دراسة نظرية للخصائص البنيوية، الإلكترونية، البصرية و المرونية، في إطار نظرية دالية الكثافة الإلكترونية (DFT) إضافة إلى نظرية أشباه الكمونات (PP) و الأمواج المستوية (PW) ، للمركبات المعرفة باسم البيروفيسكيت (les pérovskites) ذات الطور المكعب : $ATiO_3$ حيث يوافق A أحد العناصر الكيميائية (Ba, Sr, Pb) الخصائص البنيوية، الإلكترونية، البصرية و المرونية للمركبات المدروسة تم حسابها باستعمال تقريب التدرج المعم (GGA-PBE) لطاقة التبادل والارتباط، باستعمال البرنامج "CASTEP". و لإعطاء احسن تقدير لفجوة الطاقة وظفنا تقريبا غير موضعي موصوف بدالية من نوع HSE06. النتائج المتحصل عليها على توافق جيد مع النتائج التجريبية والنظرية المتوفرة.

الكلمات المفتاحية : البيروفيسكيت، نظرية دالية الكثافة ، الكمونات الكاذبة، الأمواج المستوية، الخصائص المرونية، الخصائص البصرية، الخصائص الإلكترونية .

Résumé

Au sein du formalisme de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des pseudopotentiels (PP) avec les ondes planes (PW) implémenté dans le code CASTEP, une étude systématique des propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques de la phase cubique des pérovskites $ATiO_3$ (A = Ba, Sr et Pb) a été menée. L'approximation du gradient généralisé paramétré par Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) pour l'énergie d'échange-corrélation a été adoptée. Pour donner une meilleure estimation l'énergie de gap une fonctionnel hybride du type HSE06 été utilisée. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

Mots Clés : Les pérovskites, DFT, pseudopotentiels, ondes planes, propriétés électroniques, optiques, élastiques.

Abstract

We have performed first principle calculation within the density functional theory (DFT) and the pseudopotentials with planes waves approach, for structural, electronic, optical and elastic properties of the cubic perovskites compounds $ATiO_3$ (A=Ba, Sr and Pb). Using the CASTEP package, the calculations where performed within the generalized gradient approximation of Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) for exchange correlation energy. To get an accurate estimate of the energy band gaps, additional calculations have been performed using a non-local approximation fonctional HSE06. Our résultats are in good agreement with the available experimental and theoretical results.

Key Word : les perovskites, DFT, pseudopotentials, planes waves, properties electronic, optical, elastic.