

REPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

UNIVERSITÉ AMAR TELIDJI LAGHOUAT

Faculté de Technologie - Département d'Électronique



THESE DE DOCTORAT EN SCIENCE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de doctorat en science

Option : Génie électrique

Thème

Etude ab-initio de quelques matériaux ferroélectrique de type pérovskite

Présentée par

CHATTA Wahiba

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	Etablissement d'origine	Qualité
DJERFAF Fatima	Professeur	Université de Laghouat	Président
GEUDOUH Ahmed	MCA	Université de Laghouat	Examineur
BELADEL Brahim	MCA	Université de Djelfa	Examineur
HOCINI Abdessalam	Professeur	Université de M'sila	Examineur
LLDJICI Hamza	Professeur	Université de Laghouat	Encadreur
LAGOUN Brahime	MCA	Université de Laghouat	Co-encadreur

Année universitaire 20/21

Remerciements

Cette thèse a été dirigée par Monsieur LIDJICI Hamza, professeur à l'université de Laghouat. Je lui suis extrêmement reconnaissante de m'avoir accueilli dans son équipe de recherche. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a témoignée, riches de discussions tant scientifiques que humaines.

Une partie des travaux présentés dans ce manuscrit est le fruit d'une collaboration entre le laboratoire d'Etude et Développement des Matériaux Semi-conducteurs et Diélectriques et le Laboratoire de Physique des Matériaux de l'université de Laghouat. Un certain nombre de personnes du Laboratoire Physique des Matériaux a scientifiquement contribué aux résultats présentés dans cette thèse. Je remercie en particulier Monsieur LAGOUN Brahim, maître de conférences et co-directeur de cette thèse du temps, de l'énergie qu'il m'a consacré. Qu'il trouve ici mes remerciements pour son aide concernant les calculs et interprétation des résultats réalisés au cours de ce travail. Il y a de nombreuses personnes à remercier qu'elles aient directement contribué ou non à ce travail.

Que Melle DJERFAF Fatima, Professeur à l'université de Laghouat veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde et respectueuse reconnaissance pour l'honneur qu'elle m'a fait de juger ce travail de thèse et de présider le jury.

Je suis très reconnaissante à Monsieur HOCINI Abdessalem, professeur à l'université de M'sila d'avoir accepté d'être membre de jury.

Que Monsieur GEUDOUH Ahmed, maître de conférences à l'université de Laghouat trouve ici mes vifs remerciements d'avoir accepté de juger mon travail de thèse.

Je remercie Monsieur BELADEL Brahim, maître de conférences à l'université de Djelfa d'avoir accepté d'examiner ce travail et participer au jury.

Que tous les collègues du laboratoire d'Etude et Développement des Matériaux Semi-conducteurs et Diélectriques de l'université de Laghouat trouvent ici un témoignage de mon amitié pour le soutien dont ils ont toujours fait preuve.

Un tel travail n'aurait pas été possible sans un environnement humain pour cultiver l'enthousiasme et l'envie de continuer et c'est là que mes enfants interviennent et représentent une part importante, bien qu'invisible, de ce manuscrit. Une pensée va aussi à ma grande famille, mes sœurs, mes frères, mes nièces, mes neveux et mes chers oncles et tantes pour leur soutien continu et l'affection qu'ils m'ont témoignés dans toutes les circonstances.

J'aurais bien voulu passer ce moment important et solennel de ma vie en présence de ma mère ; mais dieu en a décidé autrement. C'est grâce à mes parents que je suis là aujourd'hui, ils sont une vraie école de la vie, et je ne cesserais d'apprendre tous les jours d'eux.

Enfin, une dernière pensée à mes anciens professeurs et enseignants pour le savoir qu'ils m'ont transmis.

Abréviations et symboles les plus couramment utilisées

BT	Titanate de baryum BaTiO_3
BNT	Titanate de sodium de bismuth $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$
BKT	Titanate de potassium de bismuth $\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité (<i>Density Functional Theory</i>)
DFPT	Théorie de la perturbation fonctionnelle de la densité (<i>Density Functional Perturbation Theory</i>)
LDA	Approximation de la densité locale (<i>Local Density Approximation</i>)
GGA	Introduction d'un gradient à l'approximation LDA (<i>Generalized Gradient Approximation</i>)
DOS	Diagramme de densités d'états (<i>Density Of States</i>)
TDOS	Densité d'état total (<i>Total Density Of States</i>)
PDOS	Densité d'état partiel (<i>Partial Density Of States</i>)
BC	Bande de conduction (<i>Conduction Band</i>)
BV	Bande de valence (<i>Valence Band</i>)
BZ	Zone de Brillouin (<i>Brillouin Zone</i>)
E_f	Energie de Fermi (<i>Fermi Energy</i>)
Exp	Données expérimentales
FP-LAPW	Méthode potentiel complet des Ondes Planes Augmentées Linéarisées. (<i>The Full-Potential Linearized Augmented-Plane Wave</i>)
WC-GGA	L'approximation du gradient généralisé développée par Wu-Cohen (<i>Wu-Cohen corrections to Generalized Gradient Approximation</i>)
mBJ	Potentiel Becke Johnson modifié (<i>modified Becke Johnson potential</i>)
TB-mBJ	Potentiel Tran-Blaha-Becke Johnson modifié (<i>The Tran and Blaha modified Becke-Johnson potential</i>)
C_{ij}	Les constants élastiques
B	Module de compressibilité
G_H	Module de cisaillement
E	Module de Young
ν	Coefficient de Poisson
I, α	Absorption
n	Indice de réfraction,
L	Pertes d'énergie
R	Réflectivité

Sommaire

Liste des tableaux	i
Liste des figures	iii
Introduction générale	1

Chapitre I : Généralités sur les pérovskites

I.1 Introduction	4
I.2 Composés ferroélectrique	4
I.3 Structure pérovskite	6
I.3.1 Stabilités de la structure pérovskite	8
I.4 Polarisation	10
I.4.1 Analyse microscopique de la polarisation	11
I.4.2 Polarisation d'un matériau ferroélectrique	12
I.4.3 Cycle d'hystérésis ferroélectrique	14
I.5 Charges effectives de Born	15
I.6 Propriétés piézoélectriques	16
I.7 Température de Curie et Transitions de phases	17
I.8 Ferroélectriques relaxeurs	18
I.9 Matériaux pérovskite sans plomb	19
I.9.1 Titanate de Baryum BaTiO_3	19
I.9.2 Titanate de sodium et de bismuth $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT)	19
I.9.3 Titanate de potassium et de bismuth $\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BKT)	21
I.10 Conclusion	21
I.11 Références	23

Chapitre II : Théorie du calcul Ab-initio

II.1 Introduction	25
II.2 Structure électronique et équation de Schrödinger	25

II.2.1	Approximation de Born-Oppenheimer	26
II.2.2	Approximation de Hartree et correction de Hartree-Fock	27
II.3	Théorie de la Fonctionnelle de la densité	27
II.3.1	Théorème de densité de Hohenberg et Kohn	28
II.3.2	Kohn-Sham théorème	28
II.4	Potentiel d'échange et corrélation	30
II.4.1	Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ	31
II.6	Résolution des équations de Kohn-Sham	31
II.7	Théorème de Bloch et la base des ondes planes	31
II.8	Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées	32
II.9	Intégration et échantillonnage de la zone de Brillouin	33
II.9.1	Grilles de points k	34
II.10	Méthode des pseudos potentiels	34
II.11	Démarche de résolution numérique des équations de KS	35
II.12	Calcul des contraintes et des forces	36
II.13	Extensions de la DFT (Théorie de la perturbation, DFPT)	36
II.14	Conclusion	38
II.15	References	40

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1.1	Matériau BaTiO ₃	41
III.1.2	Détails de calcul	42
III.1.3	Résultats et discussion	43
III.1.3.1	Propriétés structurales	43
III.1.3.2	Propriétés électroniques	43
a.	Structure de bande	44
b.	Densités d'états total et partiels	45
III.1.3.3	Propriétés dynamiques	47
III.1.3.4	Charges effectives de Born	48
III.1.3.5	Propriétés diélectriques	49
III.1.3.6	Propriétés piézoélectriques	50
a.	Constante piézoélectrique de charge d_{ij}	50

b. Constante piézoélectrique de tension g_{ij}	50
III.1.3.7 Propriétés élastiques	51
a. Modules élastiques du matériau	54
a.1. Module de compressibilité B	54
a.2. Module de cisaillement G	54
a.3. Module de Young E	55
a.4. Coefficient de poisson ν	55
III.1.4 Conclusion	56
III.2.1 Matériau $K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$	58
III.2.2 Détails de calcul	58
III.2.3 Résultats et discussion	59
III.2.3.1 Propriétés structurelles	59
III.2.3.2 Propriétés électroniques	61
a. Structures de bandes	61
b. Densités d'états totale et partielles	63
c. Densité de charge électronique	66
III.2.3.3 Propriétés optiques	67
a. Fonction diélectrique	67
a.1. Phase cubique	68
a.2. Phase tétragonal	68
b. Indice de réfraction	70
c. Coefficient d'absorption	71
d. Réflectivité	71
e. Fonction de perte d'énergie	71
III.2.3.4 Charges effectives de Born	73
III.2.3.5 Propriétés piézoélectriques	74
III.2.3.6 Propriétés élastiques	75
a. Modules élastiques du BKT	76
III.2.4 Conclusion	77
III.3.1 Matériau $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$	78
III.3.2 Détails de calcul	78
III.3.3 Résultats et discussion	79
III.3.3.1 Propriétés structurelles	79

III.3.3.2 Propriétés électroniques	79
a. Structure de bande	79
b. Densité d'état total et partiel	80
III.3.3.3 Propriétés optiques	82
III.3.3.4 Propriétés piézoélectriques	85
III.3.3.5 Propriétés élastiques	85
a. Modules élastiques du BNT	86
III.3.4 Conclusion	87
III.3.5 Références	88
Conclusion Générale	91

Liste des tableaux

I.1	Différentes déformations structurales en fonction de la valeur de tolérance de Goldschmidt (t)	10
II.1	Hiérarchie des principales familles de fonctionnelles d'échange-corrélation.	31
III.1.1	Structures étudiées du BaTiO ₃ et leur groupe d'espace	41
III.1.2	Configuration électronique des éléments utilisés	43
III.1.3	Paramètres de réseau expérimentaux et calculés	43
III.1.4	Largeur de la bande interdite, comparée à d'autres résultats pour BT	45
III.1.5	Charges effectives de Born pour la phase cubique	48
III.1.6	Charges effectives de Born pour les phases ferroélectriques	48
III.1.7	Permittivité des différentes phases	49
III.1.8	Constantes piézoélectriques pour les différentes phases	51
III.1.9	Constants élastiques C_{ij} de BaTiO ₃ en (GPa)	53
III.1.10	Module de compressibilité dans l'approche de Voigt et Reuss	54
III.1.11	Module de cisaillement dans l'approche de Voigt et Reuss	54
III.1.12	Module de compressibilité B , module de cisaillement G_H , et le rapport B/G	55
III.1.13	Module de Young E (en GPa), coefficient de Poisson ν	55
III.2.1	Structures étudiées du BKT et leur groupe d'espace	58
III.2.2	Configuration électronique des éléments utilisés	59
III.2.3	Paramètres de réseau expérimentaux et calculés	61
III.2.4	Largeur de la bande interdite expérimental et théoriques pour BKT	63
III.2.5	Constante diélectrique statique, du BKT cubique et tétragonal	69
III.2.6	Indice de réfraction n du BKT cubique et les indices de réfraction n_o et n_e pour la phase tétragonal	70
III.2.7	Seuils d'absorptions et longueurs d'ondes de BKT cubique et tétragonal dans l'approximation WC-GGA et TB-mBJ	72
III.2.8	Charges effectives de Born pour la phase tétragonal	73
III.2.9	Constantes piézoélectriques pour la phase tétragonal	74
III.2.10	Constants élastiques C_{ij} de BKT calculées en (GPa)	76
III.2.11	Module de compressibilité B et module de cisaillement G_H , et le rapport B/G .	76

III.2.12	Module de Young E (en GPa), coefficient de Poisson ν , pour BKT	76
III.3.1	Configuration électronique des éléments	79
III.3.2	Paramètres de réseau expérimentaux et calculés	79
III.3.3	Constante diélectrique du composé BNT	84
III.3.4	Constantes piézoélectriques	85
III.3.5	Constants élastiques C_{ij} de BNT (GPa).	86
III.3.6	Module de compressibilité B, module de cisaillement G_H , rapport B/G, module de Young E (en GPa), et coefficient de Poisson ν , pour BNT	86

Liste des figures

I.1	Classes cristallines et propriétés électriques	5
I.2	Structure des pérovskites ABO_3 et les substitutions des cations A et B	6
I.3	Deux façons de représenter la structure pérovskite ABO_3 cubique. (a) l'ion B dans l'octaèdre des ions d'oxygènes, (b) Octaèdres d'oxygènes BO_6 dans la maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3	7
I.4	Structure cristalline de la pérovskite cubique ABO_3 . (a) Directions possibles de la polarisation. (b) Déplacements atomiques correspondant à une transition de phase ferroélectrique dans la direction z.	8
I.5	Structure idéale d'un pérovskite ABO_3 , suivant les rayons ionique	9
I.6	Permittivité en fonction de la fréquence des pérovskites. Les images d'encart montrent les mécanismes physiques qui induisent les différentes réponses diélectriques (ϵ)	12
I.7	Cycle d'hystérésis $\vec{P}(\vec{E})$. P_s est la polarisation spontanée, et E_C le champ coercitif.	13
I.8	Représentation du processus de polarisation dans une céramique polycristalline (E_p , champ polarisant).	14
I.9	Variation de la polarisation P en fonction du champ électrique appliqué dans un ferroélectrique (courbe d'hystérésis). Les points a, b, c, d, e représentent les différents états de la polarisation des domaines.	15
II.1	Principe du pseudo-potentiel	35
III.1	Structure de bande du composé $BaTiO_3$ Cubique	44
III.2	Structure de bande du composé $BaTiO_3$ Tétragonal	44
III.3	Structure de bande du composé $BaTiO_3$ Rhomboédrique	45
III.4	Densité d'état partiel et total du composé $BaTiO_3$ cubique.	46
III.5	Densité d'état partiel et total du composé $BaTiO_3$ tétragonal.	46
III.6	Densité d'état partiel et total du composé $BaTiO_3$ Rhomboédrique.	47
III.7	(a) Cellule unitaire BKT tétragonal. (b) Système cellule (112) de BKT tétragonal	60

III.8	(a) Cellule unitaire BKT Cubique. (b) Système cellule (112) de BKT Cubique	60
III.9	Variations de l'énergie totale en fonction du volume du BKT avec l'approximation WC-GGA. (a) phase cubique ; (b) phase tétragonal	61
III.10	Structure de bande du BKT cubique, (a) WC-GGA, (b) TB-mBJ	62
III.11	Structure de bande du BKT Tétragonal, (a) TB-mBJ, (b) WC-GGA	63
III.12	Densité d'états total et partielles de BKT cubique ; WC-GGA	64
III.13	Densités d'état total et partiel de BKT cubique ; TB-mBJ	64
III.14	Densité d'état total et partiel de BKT tétragonal ; WC-GGA	65
III.15	Densité d'états total et partielles de BKT tétragonal ;TB-mBJ	65
III.16	Densités de charge du BKT ; cubique (a) WC-GGA, (b) TB-mBJ. Et tétragonal (c) WC-GGA, (d) TB-mBJ	66
III.17	Fonction diélectrique de BKT cubique :(a) WC-GGA, (b) TB-mBJ	68
III.18	Fonction diélectrique de BKT tétragonal : (a) WC-GGA, (b) TB-mBJ	69
III.19	Propriétés optiques (absorption I, indice de réfraction n, perte d'énergie L et réflectivité R) en fonction de l'énergie du photon incident (eV) le long de direction cristallographique a de BKT cubique. a) WC-GGA, b) TB-mBJ.	72
III.20	Propriétés optiques (absorption I, indice de réfraction n, perte d'énergie L et réflectivité R).en fonction de l'énergie du photon incident (eV) le long des directions cristallographiques a et c de BKT tétragonal. a) GGA-WC, b) TB-mBJ	73
III.21	Structure de la phase rhomboédrique du titanate de sodium de bismuth $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$	78
III.22	Structure de bande électronique	80
III.23	Densité d'état total et partiel de BNT	81
III.24	Densité de charges dans un plan des atomes O, Bi, Na et Ti.	82
III.25	Partie réel et imaginaire de la fonction diélectrique	83
III.26	Propriétés optiques du NBT : coefficient d'absorption α , réflectivité R, fonction de perte d'énergie électronique L et indice de réfraction n	84



INTRODUCTION
GENERALE

Introduction Générale

Depuis des décennies, les matériaux ferroélectriques, et plus particulièrement les oxydes ferroélectriques, suscitent un intérêt croissant et renouvelé, en raison de leurs propriétés multifonctionnelles. Celles-ci sont en effet mises à profit dans de nombreux dispositifs électroniques et microélectroniques. Ces matériaux sont aussi d'une importance considérable dans l'industrie et en technologie. L'étude de ces matériaux offre la bonne compréhension de leurs diverses propriétés pour un meilleur développement et pour d'éventuelles applications de ces matériaux.

Actuellement, les matériaux piézoélectriques, ferroélectriques les plus utilisés sont des matériaux à base de plomb, en particulier les titano-zirconates de plomb PZT. Or, ces dernières années, le développement du matériel électrique et électronique a été marqué par la prise en compte des impacts sanitaires et environnementaux des matériaux utilisés. Des législations ont été mises en place dans le but de limiter les substances toxiques [1]. Parmi les éléments visés figurent notamment les métaux lourds (Pb, Cd, Hg, ...), tel que le plomb dont la toxicité n'est plus à démontrer [2]. Ces mesures sont complétées par des réglementations sur la récupération et le recyclage du matériel en fin de vie [3].

Le développement de matériaux sans plomb constitue un axe majeur de la recherche sur les piézoélectriques. Ces recherches ont ainsi amené à revisiter et modifier certains matériaux piézoélectriques tels que le titanate de bismuth et de sodium $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNT), et le titanate de bismuth et de potassium $\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BKT)...etc. Divers paramètres influent sur le comportement des propriétés physiques des matériaux, en particulier la structure cristallographique, les contraintes et la température. La compréhension de ces propriétés dépend du milieu où se déplacent les électrons, de la disposition des atomes dans le cristal et de la structure énergétique correspondante à ce milieu.

Les matériaux pérovskites sans plomb étudiés dans ce travail font partie d'une famille de composés ABO_3 fascinants, qui sont déjà utilisés dans de nombreuses applications technologiques. Bien qu'ils présentent tous à haute température la même structure cubique simple, l'intérêt pour ces composés réside en grande partie dans les distorsions structurales qu'ils peuvent développer à basse température. En fonction de la taille et de la nature des cations A et B, chaque différence donnant lieu à des propriétés fonctionnelles distinctes et

intéressantes pour certaines applications spécifiques et font de ces systèmes de très bons candidats dans beaucoup d'applications technologiques.

Les approches expérimentales pour étudiée ces matériaux, se font en général du macroscopique vers le microscopique tandis que les approches ab-initio se font plutôt du microscopique vers le macroscopique puisque la démarche est de déduire les propriétés de ces systèmes complexes à partir des lois fondamentales régissant les constituants élémentaires ; ces approches permettes d'explorer avec plus de précision les propriétés de la matière et même dans des conditions extrêmes inaccessibles à l'expérience. La théorie de la fonctionnelle de la densité (connue sous l'acronyme DFT pour Density Functional Theory) constitue la base d'un ensemble d'approches ab-initio utilisées actuellement pour expliquer et prédire les structures et les propriétés des matériaux en utilisant uniquement les lois de base de la physique quantique. Les mises en pratique des méthodes ab-initio, comme celles basées sur la DFT, nécessitent en général des implémentations numériques et des logiciels associés adéquats.

Dans cette étude nous nous sommes intéressés à trois matériaux pérovskites : Le titanate de baryum BaTiO_3 (BT), le titanate de bismuth et de sodium $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNT) et le titanate de bismuth et de potassium $\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BKT). L'objectif est d'apporter une contribution à la compréhension de leurs propriétés à l'aide d'une étude ab-initio.

Le manuscrit comprend trois chapitres :

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique sur les pérovskites ABO_3 . Il comporte également les principales connaissances actuelles des caractéristiques et des propriétés des composés ABO_3 avec une simple introduction aux matériaux ciblé dans ce travail.

Dans le deuxième chapitre on présente le cadre théorique dans lequel sera effectué ce travail. Il s'agit de mettre en évidence les principes qui régissent 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.

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 principales visées dans cette étude sont les propriétés électroniques, optiques et élastiques.

Finalement, on termine par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail et s'ouvrira sur les perspectives suscitées par ces résultats.

Références

- [1] J. Rödel, W. Jo, K. T. P. Seifert, E.-M. Anton, T. Granzow, and D. Damjanovic, *Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics*, J. Am. Ceram. Soc. **92**, 1153 (2009).
- [2] P. K. Panda, *Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials*, J Mater Sci **44**, 5049 (2009).
- [3] Draft Directives on Waste from Electrical and Electronic Equipment (WEEE) (January 1, 2004); the Restriction of Hazardous Substances (RoHS) (July 1, 2006); and the End-of-Life Vehicles (ELV) (July 1, 2003).



Chapitre I
Généralités sur les Pérovskites

Chapitre I :

Généralités sur les pérovskites

I.1 Introduction

Le pérovskite est à la base le nom d'un oxyde minéral composé de calcium et de titane de formule CaTiO_3 , mais est également devenu le nom générique des cristaux ABO_3 possédant la même structure mère.

La structure d'une entité oxydes à structure pérovskite contient le cation A aux coins du cube, un cation B au centre du cube et des atomes d'oxygène au centre de la face du cube formant un octaèdre régulier. Les pérovskites ont généralement une phase paraélectrique à haute température. Lorsque la température diminue et passe par la transition de phase, d'autres phases de symétrie plus faible commencent à se former.

L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite ABO_3 , résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. Les modifications de ces éléments entraînent un changement des propriétés intrinsèques du matériau laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés physiques en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B. On retrouve ainsi des propriétés telles que : la ferroélectricité (BaTiO_3), l'anti ferroélectricité (PbZrO_3), le magnétisme (LaMnO_3), le ferromagnétisme (YTiO_3), l'antiferromagnétisme (LaTiO_3), l'antiferroélasticité (SrTiO_3), etc. [1,2,3]. La compréhension, la recherche et l'exploitation des propriétés physique des oxydes de type pérovskite fascinent ainsi les chercheurs, et reste à nos jours un sujet important dans la science des matériaux pour des raisons non seulement d'études fondamentales, mais également de leurs applications technologiques tant actuelles que potentielles.

I.2 Composés ferroélectriques

Les propriétés ferroélectriques des cristaux sont directement liées à leur symétrie et plus exactement à leur groupe ponctuel. Selon leur géométrie, les cristaux sont communément classifiés en 7 systèmes : triclinique (le moins symétrique), monoclinique, orthorhombique, tétragonale (ou quadratique), trigonal (ou rhomboédrique), hexagonal et cubique. Ces systèmes

peuvent encore être subdivisés en 32 groupes ponctuels (classes cristallines) en fonction de leur symétrie. La Figure I.1 résume les relations entre les différentes propriétés et les symétries macroscopiques des 32 classes cristallines.

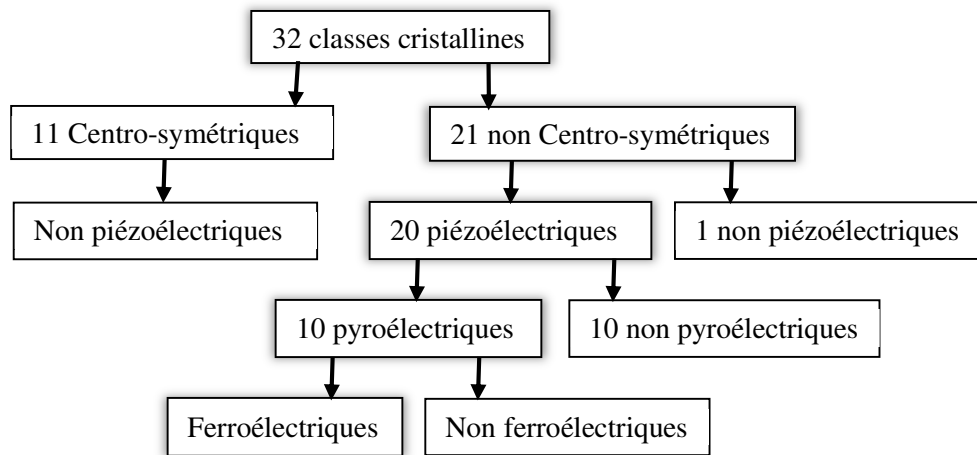


Figure I.1 : Classes cristallines et propriétés électriques [5].

Parmi les 32 groupes ponctuels, 11 sont Centro-symétriques c'est-à-dire qu'ils possèdent un centre d'inversion. Les 21 groupes restants ne possèdent pas de centre d'inversion (non Centro-symétrie) et présentent un ou plusieurs axes de symétrie particuliers. Si on applique une force de compression (contrainte mécanique), la maille cristalline se déforme de telle sorte que les barycentres des charges positives et négatives s'écartent. On crée ainsi un dipôle électrique qui par réaction, entraîne l'apparition de charges aux surfaces de ces cristaux. C'est une propriété générale des diélectriques.

Dans les composés diélectriques les charges ne sont pas libres de se déplacer mais, sous l'action d'un champ électrique, leurs charges positives et négatives vont avoir tendance à bouger légèrement selon la direction du champ, créant des dipôles électriques induits, orientés parallèlement au champ. Habituellement, une fois le champ électrique annulé, les charges reprennent leur position d'équilibre et la polarisation disparaît ; ce sont des matériaux paraélectriques. Parfois des dipôles électriques spontanés persistent même en l'absence du champ électrique ; c'est le cas des cristaux ferroélectriques et pyroélectriques.

Le préfixe (piézo) provient d'un mot grec signifiant (pression). Certains cristaux ont la propriété de se polariser sous l'influence d'une contrainte mécanique et de produire une charge électrique en fonction de cette contrainte. C'est l'effet piézoélectrique direct. L'effet piézoélectrique étant réversible, lorsque ces cristaux sont soumis à un champ électrique, ils se déforment. C'est l'effet piézoélectrique inverse.

I.3 Structure pérovskite

La structure pérovskite idéale est, dans les positions de haute symétrie, cubique de formule chimique ABO_3 , $A^{1+}B^{5+}O_3^{2-}$ (ex. $KNbO_3$), $A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$ (ex. $BaTiO_3$), ou $A^{3+}B^{3+}O_3^{2-}$ (ex. $LaTiO_3$), dont l'atome A, avec une valence nominale variant entre +1 et +3, est un élément à caractère ionique (gros ion), l'atome B, avec une valence nominale variant entre +3 et +5, est un élément de transition à caractère plus covalent, et trois oxygènes. Les pérovskites peuvent donc être considérées comme la combinaison de deux oxydes : un oxyde d'un élément à caractère ionique (le cation A) et un oxyde d'élément de transition à caractère plus covalent (le cation B). La répartition des divers cations dans les sites du réseau dépend de plusieurs facteurs, notamment de leur charge et de leur taille. Généralement, Le cation A est volumineux, faiblement chargé et possède une faible valence ($A = Ba^{2+}, Na^+, Pb^{2+}, K^+, Bi^{3+}, \dots$). Le cation B, quant à lui, représente les cations de rayon plus faible et de charge plus élevée ($B = Ti^{4+}, Nb^{5+}, \dots$). Suivant les ions occupant les sites A et B, on distingue deux types de structure pérovskite :

Les **pérovskites simples** où les sites A et B sont occupés par un seul type d'atome (ex. $BaTiO_3$). Les **pérovskites complexes**, comme celles dont la formule peut être schématisée par $A(B'_x B''_y)O_3$ (ex. $Pb(Zr_x Ti_y)O_3$, PZT) ou $(A'_x A''_y)BO_3$ (ex. $(Na_x Bi_y)TiO_3$, NBT), où B' et B'' ou A' et A'' sont deux cations distincts de valences différentes et $x + y = 1$. On trouve également des superstructures dont les sites A et B sont simultanément doubles, comme le $(Pb_x La_y)(Zr_x Ti_y)O_3$ (PLZT) [4]. Cette famille englobe donc d'une part toutes les solutions solides entre pérovskites simples ($BaTiO_3$ - $SrTiO_3$) et d'autre part les solutions solides construites entre pérovskites complexes ($Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ - $BaTiO_3$, NBT-BT).

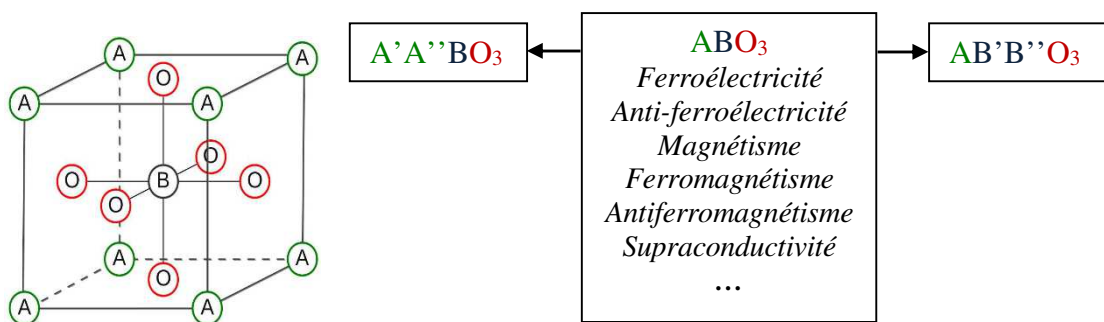


Figure I.2 : Structure des pérovskites ABO_3 et les substitutions des cations A et B [1,2].

A haute température le groupe d'espace auquel appartient la pérovskite cubique est $Pm\bar{3}m$, correspondant à la structure paraélectrique. Quand la température diminue, ce composé peut traverser différentes transitions de phases de type polaire ou non polaire.

Dans la structure pérovskite cubique, les anions O^{2-} forment un réseau d'octaèdres liés par leurs sommets. Le centre de chaque octaèdre est le site B. Les espaces entre les octaèdres sont des cuboctaèdres dont le centre constitue le site A.

Les Figures I.3 montrent deux façons différentes de représenter la structure pérovskite ABO_3 cubique selon l'origine de la maille et les positions correspondantes.

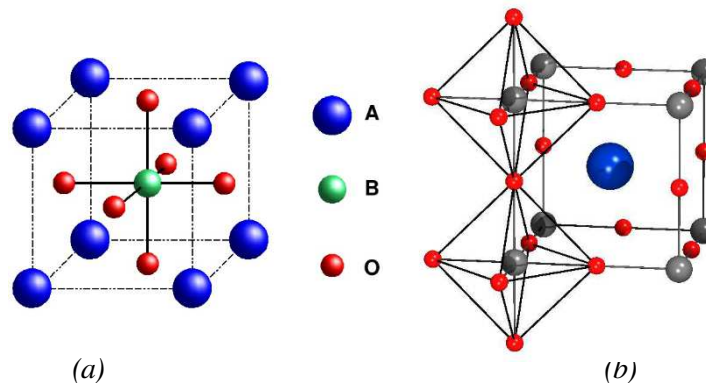


Figure I.3 : Deux façons de représenter la structure pérovskite ABO_3 cubique.

(a) l'ion B dans l'octaèdre des ions d'oxygènes, (b) Octaèdres d'oxygènes BO_6 dans la maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3

La première forme de la représentation de Miller et Love (Figure I.3(a)) a comme origine de la maille et positions suivantes :

- A en 0.0 0.0 0.0, sommets des cubes, B en 0.5 0.5 0.5, centres des cubes, O en 0.5 0.5 0.0, faces des cubes.

Quant à la deuxième forme de la représentation (Figure I.3(b)), elle a comme origine de la maille et positions suivantes :

- A en 0.5 0.5 0.5, centres des cubes, B en 0.0 0.0 0.0, sommets des cubes, O en 0.5 0.0 0.0, milieu des arêtes des cubes.

Dans la symétrie $Pm\bar{3}m$, les pérovskites sont non-polaires. Lorsque l'on abaisse leur température, les pérovskites s'écartent de cette structure cubique idéale de plusieurs manières. Les structures polaires correspondent à des symétries plus basses, leurs mailles présentent alors de légères déformations de type quadratique, orthorhombique ou rhomboédrique dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique et des déplacements ferroélectrique.

Ces distorsions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygènes (avec décentrage de l'ion B) qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin. Ces directions sont schématisées sur la Figure I.4 :

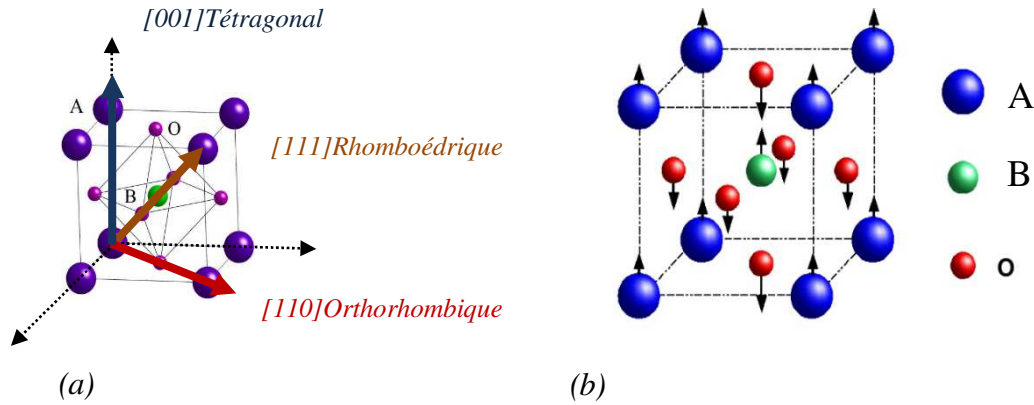


Figure I.4 : Structure cristalline de la pérovskite cubique ABO_3 . (a) Directions possibles de la polarisation. (b) Déplacements atomiques correspondant à une transition de phase ferroélectrique dans la direction z.

Selon la direction [001] induisant une symétrie tétragonal

Selon la direction [110] entraînant une symétrie orthorhombique

Selon la direction [111] entraînant une symétrie rhomboédrique

I.3.1 Stabilités de la structure pérovskite

Dans la structure pérovskite ABO_3 pour laquelle on assimile les ions à des sphères rigides ; selon le choix des atomes sur les sites A et B ; les atomes se touchent les uns les autres. Dans la structure idéale, la distance B-O est égale à $a/2$ (a est le paramètre de maille cubique) tandis que la distance A-O est $a/\sqrt{2}$ donnant lieu à cette relation entre les rayons ioniques :

$$R_A + R_O = (R_B + R_O)\sqrt{2} . \quad (I.1)$$

Où R_A , R_B et R_O sont les rayons ioniques respectifs des cations A, B et de l'anion O.

Dans les composés ABO_3 , cette égalité n'est pas exactement obéie et tout écart à cette égalité implique une déformation de la structure.

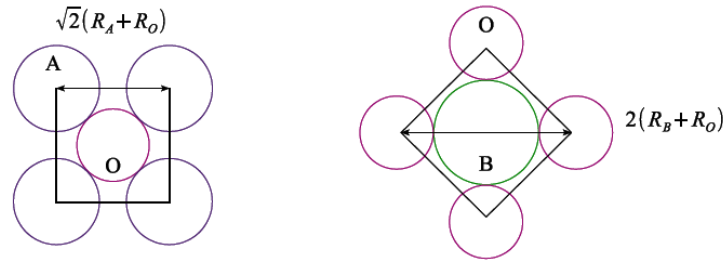


Figure I.5 : Structure idéale d'un pérovskite ABO_3 , suivant les rayons ionique

Le facteur de tolérance de Goldschmidt [6] $t = \frac{R_A + R_O}{(R_B + R_O)\sqrt{2}}$ (I.2)

Le facteur mesure la déviation par rapport à la situation idéale d'empilement compact des atomes et permet d'avoir une idée de la stabilité de la structure pérovskite en fonction des rayons des ions A, B et O, permettant ainsi d'estimer la propension d'une pérovskite à subir une distorsion ferroélectriques.

Expérimentalement, la structure pérovskite est stable pour $0.75 < t < 1.06$ [6] ce qui permet une grande variété de substitutions sur les sites A et B et par conséquent l'existence d'un grand nombre de composés de cette structure. Pour une structure cubique parfaitement empilée, le facteur de tolérance est strictement égal à 1.

Selon la valeur de t , on observe des modifications structurales plus ou moins importantes par rapport à la structure prototype cubique. Pour $t \approx 1$, on a un diélectrique sans polarisation, les contraintes sont faibles et la symétrie est cubique. Il s'écarte de 1 quand les ions sont trop gros ou trop petits pour réaliser un empilement parfait. Plus la valeur du facteur de Goldschmidt s'éloigne de 1, plus la maille est déformée.

- Si $t > 1$, l'instabilité est dominée par les sites B : le cation B est plus petit que la cavité octaédrique BO_6 . Dans ce cas, le cation B se déplace hors du centre de sa cavité, suivant un des axes de symétrie principaux pour réduire certaines distances B-O. C'est le cas de $BaTiO_3$ à température ambiante, pour lesquels les cations Ti^{4+} sont déplacés.
- Si $t < 1$, l'instabilité est dominée par le site A : le cation A est assez petit, les octaèdres subissent un phénomène de flambage. Il en résulte généralement une déformation de la structure, par la rotation des octaèdres, permettant de minimiser les distances A-O, ex : $CaTiO_3$. En outre, le cation peut également se déplacer hors du centre de sa cavité c'est le cas de $BiFeO_3$ [7], pour lequel les octaèdres pivotent autour d'un axe.

Dans les deux cas ($t > 1$ et $t < 1$), la symétrie de la maille est abaissée (brisée) et une déformation de celle-ci est observée. On peut ainsi distinguer plusieurs structures citées dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Différentes déformations structurales en fonction de la valeur de tolérance de Goldschmidt (t) [8].

0,75 < t < 1,06		
<i>pérovskite plus ou moins déformé</i>		
0,75 < t < 0,95 distorsion Orthorhombique (ex : CaTiO ₃)	0,96 < t < 0,99 distorsion Rhomboédrique (ex : BiFeO ₃)	0,99 < t < 1,06 Cubique (ex : BaTiO ₃)

Cette classification n'est cependant qu'approximative sur le type d'instabilité apparaissant dans un composé donné car le rayon ionique (dont dépend le facteur de tolérance) n'est pas le seul facteur affectant les instabilités structurales. Bien d'autres facteurs interviennent. Cette aptitude à adopter une multitude de distorsions différentes ainsi que de substitutions cationiques sur les sites A, B et O confèrent à la famille des pérovskites une diversité de propriétés physiques hors du commun.

I.4 Polarisation

Sous l'action d'un champ électrique, un milieu diélectrique va être polarisé, c'est-à-dire que les barycentres des charges positives et négatives vont être décalés. Ce décalage induit un moment dipolaire \vec{p} . Dans le cas d'un solide, on peut définir la polarisation macroscopique en un point M , $\vec{P}(M)$, comme étant la densité de moment dipolaire : $\vec{P}(M) = \frac{\vec{p}}{V}$ (I.3)

Avec \vec{p} le moment dipolaire d'un volume unitaire et V le volume unitaire centré en M . Cette quantité est idéalement définie comme le dipôle d'un échantillon macroscopique, divisé par son volume.

Dans le cas d'un diélectrique linéaire, homogène, \vec{P} est relié au champ électrique \vec{E} par l'équation : $\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$ (I.4)

ϵ_0 étant la permittivité du vide et χ la susceptibilité électrique. χ représente donc la capacité du matériaux à être polarisé par un champ électrique.

Cette polarisabilité est reliée au déplacement électrique \vec{D} , qui représente l'influence du champ électrique sur l'organisation des charges électriques du milieu, par la relation suivante :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \vec{E} (1 + \chi) = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} \quad (\text{I.5})$$

Où $1 + \chi = \epsilon_r$ est la permittivité électrique relative. ϵ_r relie le champ total au sein du solide au champ extérieur appliqué et à la polarisation. De même que χ , il dépend de la facilité du solide à être polarisé. ou, $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$, est la constante diélectrique.

Dans le cas d'un champ statique, ε est une grandeur réelle, alors que dans le cas d'un champ dynamique, $\varepsilon = \varepsilon_1 + j\varepsilon_2$ est une fonction complexe de la fréquence du champ électrique. Ajoutons que ceci n'est strictement valable que pour les composés isotropes. Dans le cas d'un composé anisotrope (cas d'un cristal de symétrie autre que cubique), la susceptibilité est un tenseur, dont le nombre de composantes indépendantes est fonction de la symétrie. Il en est de même pour les autres grandeurs physiques permittivité, polarisation.

I.4.1 Analyse microscopique de la polarisation

Le moment dipolaire induit est lui-même lié au champ électrique par la polarisabilité, α :

$\vec{p} = \alpha\varepsilon_0\vec{E}$. Dans notre cas, c'est-à-dire celui d'un solide diélectrique, la polarisabilité totale est en général décomposée en trois parties : électronique, ionique (ou atomique) et dipolaire (ou d'orientation). Chacune correspond à un mécanisme de réponse différent du solide vis-à-vis de la perturbation (champ électrique). Pour un champ dynamique, ces mécanismes peuvent avoir des réponses différentes en fonction de la fréquence du champ.

- **Polarisabilité électronique** : Cette polarisabilité est due au mouvement du nuage électronique par rapport aux noyaux, conduisant à un écartement des barycentres des charges négatives de celui des charges positives. Du fait de la faible masse des électrons, les effets d'inertie ne se manifestent qu'à haute fréquence, c'est-à-dire pour des fréquences supérieures à $\sim 10^{14}$ Hz.
- **Polarisabilité ionique (ou atomique)** : La source de cette polarisation est, comme dans le cas de la polarisabilité électronique, le mouvement de charges sous l'effet du champ, mais cette fois les charges déplacées sont les ions. Plus lourds que les électrons, ils présentent donc une plus grande inertie ; En conséquence, cette contribution à la polarisabilité ne sera effective que pour des fréquences inférieures à $\sim 10^{12}$ Hz.
- **Polarisabilité dipolaire (ou d'orientation)** : Cette composante a pour origine des phénomènes différents des précédents. Il s'agit cette fois de l'orientation de moments dipolaires préexistants, les moments dipolaires moléculaires, sous l'effet du champ électrique. Les temps de réponse sont cette fois-ci très divers, selon la force des interactions entre les atomes devant s'orienter. De ce fait, cette composante n'interviendra qu'à des fréquences inférieures à $\sim 10^9$ Hz.

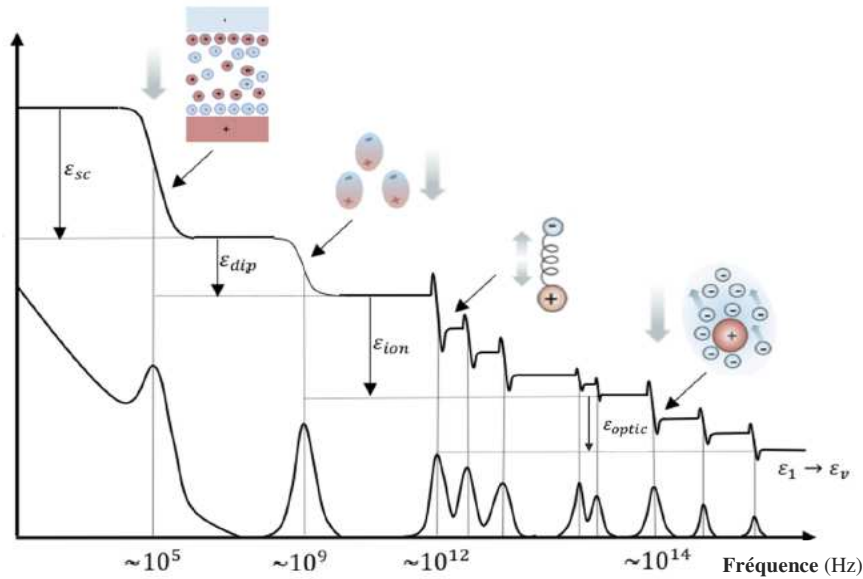


Figure I.6 : Permittivité en fonction de la fréquence des pérovskites. Les images d'encart montrent les mécanismes physiques qui induisent les différentes réponses diélectriques (ϵ)[11].

I.4.2 Polarisation d'un matériau ferroélectrique

Dans un composé ferroélectrique, la polarisation spontanée (\vec{P}) est exploitée dans les mesures expérimentales en donnant lieu à un cycle d'hystérésis \vec{P} versus champ électrique \vec{E} ce cycle d'hystérésis est expérimentalement obtenu par la mesure durant un temps Δt d'un flux $\overline{J(t)}$ de courant macroscopique à travers l'échantillon :

$$\overline{\Delta P} = \int_0^{\Delta t} \overline{J(t)} dt = \overline{P(\Delta t)} - \overline{P(0)} \quad (\text{I.6})$$

Si le point de départ est considéré comme la phase de haute symétrie non polaire $\vec{P}(0) = 0$; de l'approximation de Born-Oppenheimer permet de décomposer la polarisation en deux contributions, ionique et électronique la polarisation devient : $\vec{P} = \overline{P_{ion}} + \overline{P_{elec}}$ (I.7)

Où \vec{P} est la polarisation totale du système dans son état final, $\overline{P_{ion}}$ est sa contribution ionique et $\overline{P_{elec}}$ sa contribution électronique.

Les matériaux ferroélectriques sont des matériaux à polarisation spontanée, qui peuvent être inversés en appliquant un champ électrique externe sur une certaine plage de température [15]. Les caractéristiques les plus importantes des propriétés ferroélectriques sont l'hystérésis et la non linéarité dans la relation entre la polarisation P et le champ électrique appliqué E .

Pour les oxydes pérovskites ABO_3 il n'est pas possible de localiser sans ambiguïté les positions des charges électroniques, qui ont des liaisons à caractère mixte ionique et covalent. Il en a résulté que les tentatives de définir la polarisation au travers de la distribution de charge est

totalement inadéquate [12,13]. En effet, la polarisation macroscopique du cristal est un observable complètement indépendant de la distribution périodique des charges du diélectrique cristallin polarisé. Une définition basée sur les fonctions d'ondes, et non sur les charges [14].

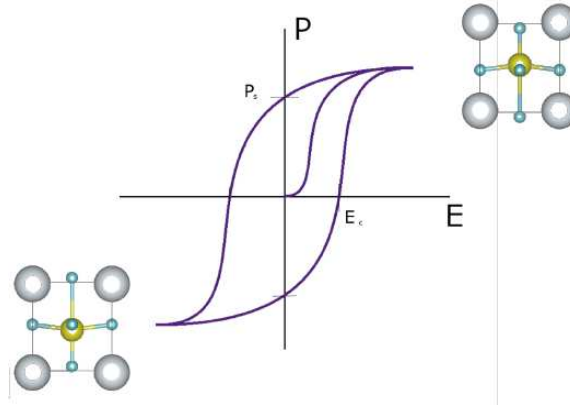


Figure I.7 : Cycle d'hystérésis $\vec{P}(\vec{E})$. P_s est la polarisation spontanée, et E_c le champ coercitif. [16]

Un matériau ferroélectrique est divisé en régions dans lesquelles les dipôles sont orientés de façon unidirectionnelle. Chaque région appelée domaine ferroélectrique, présente donc une polarisation spontanée homogène et uniforme. Par contre l'orientation de la polarisation varie d'un domaine à un autre. La frontière entre deux domaines est appelée paroi ou mur de domaines. Comme la répartition des domaines est aléatoire, le matériau est globalement non polaire. Lorsqu'on applique un champ externe, les domaines dont la direction de polarisation est voisine de celle du champ vont croître en volume au détriment des autres domaines moins favorablement orientés. Ce processus s'appelle la polarisation du matériau. Celui-ci présente alors une polarisation macroscopique.

La réorientation des domaines dépend donc de leur configuration initiale. Suivant la structure cristallographique du matériau, les domaines formés peuvent être 180° , 90° , 71° et 109° . Le basculement des domaines à 180° est total car il ne nécessite pas de déformations structurales importantes, contrairement aux réorientations des domaines à 90° , 71° et 109° dits ferro-élastiques qui entraînent des distorsions importantes de la maille [10,17,18]. La Figure I.8 donne une description qualitative du processus de réorientation des domaines lors de la polarisation d'une céramique ferroélectrique.

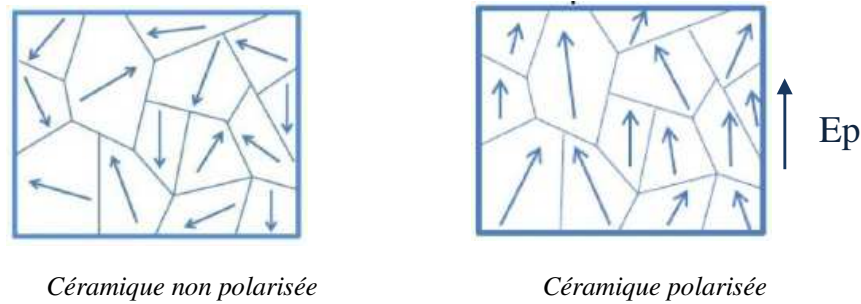


Figure I.8 : Représentation du processus de polarisation dans une céramique polycristalline (E_p , champ polarisant).

I.4.3 Cycle d'hystérésis ferroélectrique

Du fait de la structuration en domaines, la particularité des composés ferroélectriques est de présenter une polarisation orientable. Ainsi, sous l'effet d'un champ électrique extérieur, les parois de domaines se déplacent de façon à favoriser les domaines orientés dans le sens du champ, au détriment des autres. Cette action n'est pas réversible, c'est-à-dire que les parois de domaines ne reviennent pas à leur position initiale lors de la suppression du champ. Une polarisation rémanente (P_r) persiste donc en tant que valeur de la polarisation à champ nul.

Cette polarisation peut être ensuite inversée par l'application d'un champ électrique de sens opposé. Le champ minimum, nommé champ coercitif (E_c), est le champ électrique externe nécessaire pour la réorientation des dipôles du matériau ferroélectrique et sa direction d'application définit le nouvel axe de polarisation. Ces différentes étapes peuvent être répétées, on obtient alors un cycle d'hystérésis P versus E (Figure I.9), L'aire du cycle correspond à l'énergie dissipée par déplacement des parois de domaines. Caractéristique des matériaux ferroélectriques.

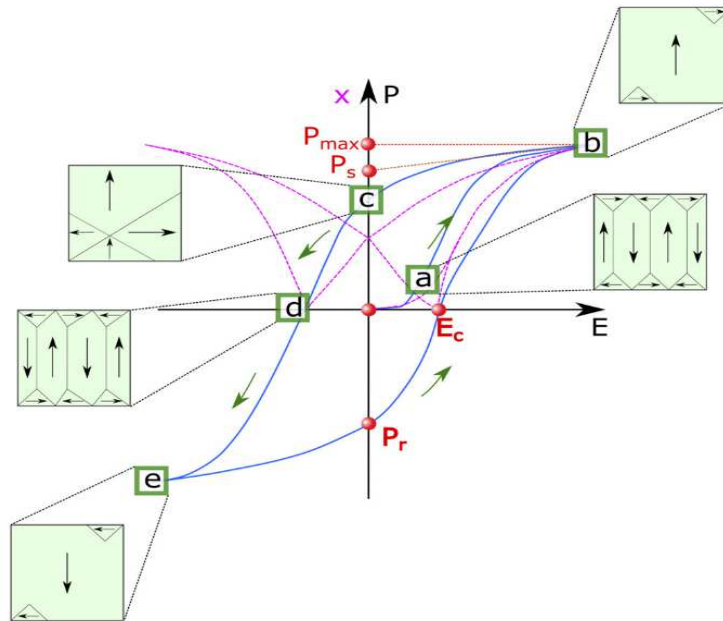


Figure I.9 : Variation de la polarisation P en fonction du champ électrique appliqué dans un ferroélectrique (courbe d'hystérésis). Les points a , b , c , d , e représentent les différents états de la polarisation des domaines [9].

Pour être ferroélectrique, un matériau doit donc être un isolant et montrer une polarisation électrique spontanée, dont le sens peut être inversé entre deux états équivalents par l'application d'un champ électrique (supérieur au champ coercitif). Ces propriétés caractéristiques de la ferroélectricité sont notamment utilisées dans plusieurs types d'applications : les mémoires non volatiles et les diodes optiques. D'autres applications utilisent les fortes valeurs de la constante diélectrique (condensateurs), du coefficient pyroélectrique (détecteurs infrarouges), des constantes piézoélectriques (transducteurs, actionneurs), des coefficients non linéaires optiques (doubleurs) et des coefficients électro-optiques (modulateurs en télécommunications et holographie).

I.5 Charges effectives de Born

Dans la structure ABO_3 , les cations A et B peuvent perdre des électrons au profit de l'oxygène, afin de remplir sa couche électronique $2p$, mais la charge globale de la structure reste nulle. Ainsi la somme de la valence des cations A et B doit être de (+6) pour compenser celle des trois oxygènes (-6) qui reste fixe, donnant lieu à plusieurs configurations comme par exemple : $A^{2+}B^{4+}(O^{2-})_3$ et $A^{3+}B^{3+}(O^{2-})_3$. Mais cette représentation de 6 électrons localisés sur les atomes d'oxygènes et 6 trous sur les cations est très simplifiée ; en effet les charges sont plutôt divisées sur l'ensemble de la structure et redistribuées dans le système [19,20]. La reconfiguration des électrons mobiles aura lieu lorsque la différence entre l'énergie des électrons mobiles et l'énergie de leur configuration initiale est plus petite que le potentiel électrostatique [20,21].

La polarisation est la somme de contributions associées aux déplacements des atomes par rapport à une configuration non polaire ($\vec{P} = 0$). En d'autres termes, On définit les charges effectives de Born comme la variation de polarisation dans une direction β provoquée par un déplacement dans une direction α . $\frac{\partial P_\beta}{\partial x_\alpha}$; Elles sont habituellement calculées dans la

$$\text{configuration Centro-symétrique. } Z_{k,\alpha\beta}^* = \Omega \frac{\partial P_\beta}{\partial x_{k\alpha}} \quad . \text{ Pour } E = 0 \quad (\text{I.8})$$

$$\text{La polarisation est alors calculée par } P_\beta = \frac{1}{\Omega} \sum_{i\alpha} Z_{k,\alpha\beta}^* \delta x_{k\alpha} \quad (\text{I.9})$$

où Ω est le volume de la maille élémentaire. Dans la somme, l'indice k parcourt les atomes de la maille élémentaire. $Z_{k,\alpha\beta}^*$ est donc le coefficient de proportionnalité (à l'ordre linéaire et sous champ électrique nul) désigné le tenseur de charge effective de Born de l'atome k .

Le tenseur de charge effective de Born d'un atome k est lié à la variation de la polarisation spontanée induite par le déplacement α de cet atome sous la condition de champ électrique macroscopique E nul. Selon cette définition, des grandes valeurs de ces charges dynamiques pourraient donner lieu à une grande polarisation spontanée, même pour de petites distorsions. Dans la plupart des matériaux ferroélectriques les charges effectives ont des valeurs dites anormales, c'est-à-dire qu'elles ne sont pas seulement supérieures à la charge statique, mais dépassent également la charge nominale de l'ion. Ces valeurs anormales ont été montrées comme étant une caractéristique essentielle pour produire des grandes interactions coulombiennes de déstabilisation responsable de la ferroélectricité [21].

I.6 Propriété piézoélectrique

Les charges effectives donnent une autre indication claire sur l'importance de la polarisation atomique et contribuent fortement à la compréhension du comportement piézoélectrique dans un matériau. La piézoélectricité est un phénomène de couplage entre les grandeurs électriques (champ électrique, déplacement électrique) et les grandeurs mécaniques (contrainte, déformation). L'effet piézoélectrique direct peut donc être décrit sous champ électrique nul par l'équation : $D_i = d_{ij} \times \sigma_j$ (I.10)

où D_i est le déplacement diélectrique (homogène à une polarisation) suivant la direction « i », σ_j est la contrainte suivant la direction « j » et où d_{ij} est nommé coefficient piézoélectrique. Ce coefficient piézoélectrique est un tenseur qui, dans le cas d'un matériau polarisé et suivant sa symétrie, ne possède que quelque coefficient non nul.

I.7 Température de Curie et Transitions de phases

Cette caractéristique des matériaux ferroélectriques permet de mieux comprendre l'étroite relation liant ces matériaux à la température. La ferroélectricité est définie sur un certain intervalle de température dont la borne supérieure est appelée température de Curie T_c . Au-dessus de cette température le cristal est dit paraélectrique, en dessous, il est ferroélectrique. Le caractère ferroélectrique d'un cristal se traduit au niveau microstructural par une légère distorsion de la maille paraélectrique (aux hautes températures) non polaire de manière à obtenir une phase polaire de plus basse symétrie aux basses températures. La transition de phase s'accompagne donc, de changement de distances interatomiques et/ou des angles entre plans cristallins. Une des conséquences de cette transition de phases est que, aux alentours de la température de Curie, les caractéristiques des cristaux ferroélectriques montrent des anomalies comme par exemple une valeur de permittivité diélectrique relative anormalement très élevée. Il existe une grande variété de transitions entre phases cristallines, d'où la symétrie du cristal change. Ce changement de symétrie, qui est à l'origine de la classification des transitions de phases, peut être décrit par un paramètre d'ordre. Ce paramètre d'ordre est nul dans la phase de haute symétrie, et devient non nul à la transition de phase. Dans une transition de phases ferroélectriques, le paramètre d'ordre peut être associé à la polarisation électrique spontanée. Il existe différents types de transitions de phases qui peuvent être classées de différentes manières et selon l'aspect microscopique de la transition de phase displacive et ordre-désordre, premier et second ordre.

- **Transition displacive** : les moments dipolaires dans ce cas n'existent pas dans la phase paraélectrique (haute symétrie) mais apparaissent dans la phase ferroélectrique (basse symétrie) suite au déplacement des ions dans la maille. Ce comportement est observé dans de nombreux composés pérovskites.
- **Transition ordre-désordre** : les moments dipolaires existent aussi bien dans la phase ferroélectrique que dans la phase paraélectrique, mais dans cette dernière ils ne sont pas ordonnés, ce qui donne une polarisation spontanée nulle. C'est le passage d'une phase désordonnée à une phase ordonnée qui fait apparaître la polarisation.

Des recherches semblent réduire la stricte séparation entre les deux types de transitions displacive et ordre-désordre et suggèrent malgré tout leur coexistence. Plusieurs travaux ont montré qu'en général une transition ferroélectrique présente le double aspect displacif et ordre-

désordre en compétition permanente [22,23]. Selon que le paramètre d'ordre présente une discontinuité ou non, une transition de phase peut être de 1er ordre ou de 2nd ordre :

- **Transition de 1er ordre**, On observe une variation discontinue de la polarisation spontanée à la température de transition mais pas forcément égal à la température de Curie T_c (cas de BaTiO_3 monocristallin). La susceptibilité diverge de manière brusque ; On observe une hystérésis thermique selon que l'échantillon soit chauffé ou refroidit.
- **Transition de 2nd ordre**, Expérimentalement, la mesure de la constante diélectrique du système permet de faire cette classification. Pour un ferroélectrique, à $T = T_c$ (température de Curie) apparaît une transition du second ordre. L'énergie libre va alors évoluer progressivement comme une fonction décroissante de la température. Cette dernière va donc progressivement diminuer jusqu'à T_c . De même La polarisation varie d'une manière continue au voisinage de la température de transition ; il est facile de montrer que la susceptibilité diverge à T_c à cause de la disparition de toute raideur.

I.8 Ferroélectriques relaxeurs

Le nom de relaxeur provient du fait que la relaxation de la permittivité est fonction de la fréquence. Ce phénomène de relaxation est dû aux vibrations des dipôles ou des charges. On observe donc des comportements différents en fonction de la fréquence utilisée pour la caractérisation. La constante diélectrique des matériaux ferroélectriques-relaxeurs est généralement plus élevée et présente un maximum large et diffus en fonction de la température, qui contraste avec l'étroitesse du maximum que l'on observe dans le cas des ferroélectriques classiques. De plus, cette anomalie de la constante diélectrique n'est pas forcément liée dans le cas des matériaux relaxeurs à une transition de phase, mais peut être associée au ralentissement de la dynamique des régions polaires. Donc les ferroélectriques-relaxeurs se distinguent des ferroélectriques classiques par trois caractéristiques essentielles, à savoir [24,25] :

- Une transition diffuse du pic de la constante diélectrique : le maximum de la permittivité diélectrique est très élargi et n'est plus associé à une transition de phase.
- Un déplacement de ce pic vers les hautes températures lorsque la fréquence de mesure augmente, associé à une décroissance de permittivité avec la fréquence. Cette température ne correspond plus à la température de Curie, le terme T_m (température de maximum de permittivité) devenant alors plus approprié.

- Une polarisation spontanée faible, voire nulle, pour $T < T_m$.

Sur le plan structural, l'effet relaxeur est associé à des fluctuations locales de composition (désordre) pour au moins l'un des sites A ou B. Le modèle actuellement admis pour expliquer l'effet relaxeur repose sur la présence d'un ordre chimique local différent de l'ordre formulaire [31].

I.9 Matériaux pérovskite sans plomb

Les ferroélectriques à structure pérovskite attirent beaucoup d'attention en tant que matériau piézoélectrique sans plomb, constituent de manière générale les candidats les plus prometteurs en raison de la meilleure anisotropie de leurs propriétés [24,25]. Par ailleurs, pour satisfaire à l'intégration dans différents dispositifs, les matériaux piézoélectriques sans plomb doivent répondre à certains critères comme, de fortes constantes piézoélectriques (et de faibles pertes associées), Mais également, une température de Curie (et/ou de dépolarisation) élevée. En effet, celle-ci délimite leur gamme d'utilisation. D'autre part le bismuth est un remplacement attrayant du plomb comme le cation Bi^{3+} inoffensif possède également une paire d'électrons seuls $6s^2$ comme Pb^{2+} , inspirant les efforts pour développer des remplacements à base de Bi. De ce fait nous allons maintenant considérer les pérovskites BaTiO_3 , $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ et $\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ sur lesquels a porté le présent travail.

I.9.1 Titanate de Baryum BaTiO_3

Historiquement, BaTiO_3 fut le premier oxyde ferroélectrique utilisé dans les applications de type sonar en raison de ses bonnes propriétés piézoélectriques. Il est ferroélectrique à température ambiante et possède une structure de symétrie tétragonale. Bien que le titanate de baryum possède une bonne permittivité et de faibles pertes diélectriques, sa forte dépendance en température limite son application. Cependant, ses principales limitations résident dans l'existence de plusieurs transitions de phases, dont l'une se situant près de la température ambiante. Ce qui explique qu'en dépit de ses bonnes propriétés, BaTiO_3 n'est pas le meilleur candidat car sa température de Curie est trop faible pour la plupart des applications. Ainsi, afin de moduler sa température de Curie et sa permittivité, BaTiO_3 est mis sous forme de solutions solides ; où il est possible d'ajuster la température de Curie et la permittivité [26,42].

I.9.2 Titanate de sodium et de bismuth $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT)

Le titanate de sodium et de bismuth $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT) a été synthétisé pour la première fois en 1961 par Smolenski et al. [27], en même temps que les PZT. Cependant, contrairement à son

homologue à base de plomb, NBT a seulement connu un regain d'intérêt ces dernières années en raison des nouvelles normes environnementales. NBT constitue une bonne alternative au remplacement des matériaux à base de plomb.

Bien que de nombreuses études aient été entreprises, la compréhension de la structure de NBT à température ambiante ainsi que ses transitions de phase sont encore loin d'être complètement élucidées. Ce composé appartient à la famille des pérovskites ABO_3 doublement substituées sur le site A. En effet, le site A est occupé de manière aléatoire par deux cations (Na^+ et Bi^{3+}), de charges différentes, tandis que le site B est occupé par le titane.

La maille a d'abord été décrite comme appartenant au groupe d'espace ferroélectrique $R3m$ [28]. Les études récentes ont permis de préciser que le groupe d'espace était $R3c$ [29] [30]. D'après les valeurs des rayons ioniques [30,31], le facteur de Goldschmidt vaut $t = 0,99$. Étant donné que $t < 1$, une légère distorsion est attendue par rapport à la maille pérovskite prototype. Les cations A, tout comme les cations B, ne sont pas situés respectivement au centre des cavités cuboctaédriques et octaédriques. C'est ce déplacement qui confère à NBT son caractère polaire et les propriétés qui en découlent. Cette maille rhomboédrique $R3c$ est donc une super-maille d'un sous-réseau pérovskite. Si la structure moyenne de NBT correspond bien au groupe d'espace $R3c$, des écarts importants ont été constatés au niveau local. En effet, compte tenu de l'occupation statistique (Na, Bi) en site A, la question d'un ordre local Na/Bi s'est posée.

Nous voyons bien à travers toutes les études que la structure de NBT à l'échelle locale n'est pas encore totalement comprise. L'une des particularités de NBT est de cristalliser à température ambiante dans une structure moyenne non-cubique (rhomboèdre déformé), ce qui le distingue d'un grand nombre de relaxeurs. Par ailleurs, NBT présente à la fois un ordre ferroélectrique à longue distance et un comportement relaxeur, ce qui le distingue des ferroélectriques classiques comme $BaTiO_3$.

À température ambiante, NBT est ferroélectrique et possède une polarisation rémanente $P_r = 38 \mu C/cm^2$ associé à un champ coercitif $E_c = 73 \text{ kV/cm}$, [32]. À noter que le champ coercitif mesuré sur monocristal est plus faible (28 kV/cm). Sa température de Curie est $T_c = 330^\circ C$ (dans ce cas, la température de Curie ne correspond pas à une transition structurale mais à la température du maximum de la permittivité diélectrique).

En qualité de ferroélectrique, NBT possède également de bonnes propriétés piézoélectriques et diélectriques. Le point faible de NBT réside dans l'existence de fuites diélectriques importantes. Les forts courants de fuite observés résultent de la vaporisation du Bi et donc de la création de lacunes d'oxygènes, qui fixent (ancrent) les parois de domaines [33]. Afin de pallier ce

problème, deux solutions sont envisagées : jouer sur la composition en site A [34], doper et/ou former des solutions solides [35].

Les solutions solides les plus connues sont : $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ (NBT-BT), $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT-KBT). L'un des systèmes actuellement le plus étudié est le système ternaire NBT-BT-KBT [34,35,37]. Notons enfin que les propriétés NBT et ses dérivés ont déjà été mises à profit dans diverses applications [38, 39,40].

I.9.3 Titanate de potassium et de bismuth $\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BKT)

Titanate de potassium de bismuth $\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BKT) a une ferroélectricité dans une structure tétragonale (groupe d'espace $P4mm$) à température ambiante, prouvée en 1962 par Burher[41]. Il a une température de Curie assez élevée soit environ 370°C . Comme pour le BNT. La polarisation de BKT n'est pas simple aussi puisque son champ coercitif est très élevé. BKT présente aussi un comportement relaxeur. Ce qui a attiré beaucoup d'attention en tant que matériau piézoélectrique sans plomb. Ce composé appartient à la famille des pérovskites ABO_3 doublement substituées sur le site A, au même titre que $\text{N}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$. En revanche, peu d'études sur les monocristaux à base de BKT ont été réalisées à ce jour en raison de la difficulté d'élaboration d'échantillons de haute qualité. Ces cristaux souffrent des problèmes dus aux défauts ponctuels. En raison d'une pression de vapeur élevée, Bi est susceptible de s'évaporer à partir du réseau laissant une vacance de Bi, qui s'accompagne de la formation d'une vacance d'oxygène [42,43].

I.10 Conclusion

Les composés pérovskites sont des composants essentiels pour des nombreuses applications des matériaux piézoélectriques et ferroélectriques et offrent un potentiel élevé d'applications pratiques, au-delà des diélectriques linéaires et des ferroélectriques pures. L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite ABO_3 réside grandement dans la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. Les modifications de ces éléments permettent un changement des propriétés intrinsèques du matériau ouvrant ainsi la porte à toutes sortes de propriétés physiques en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B.

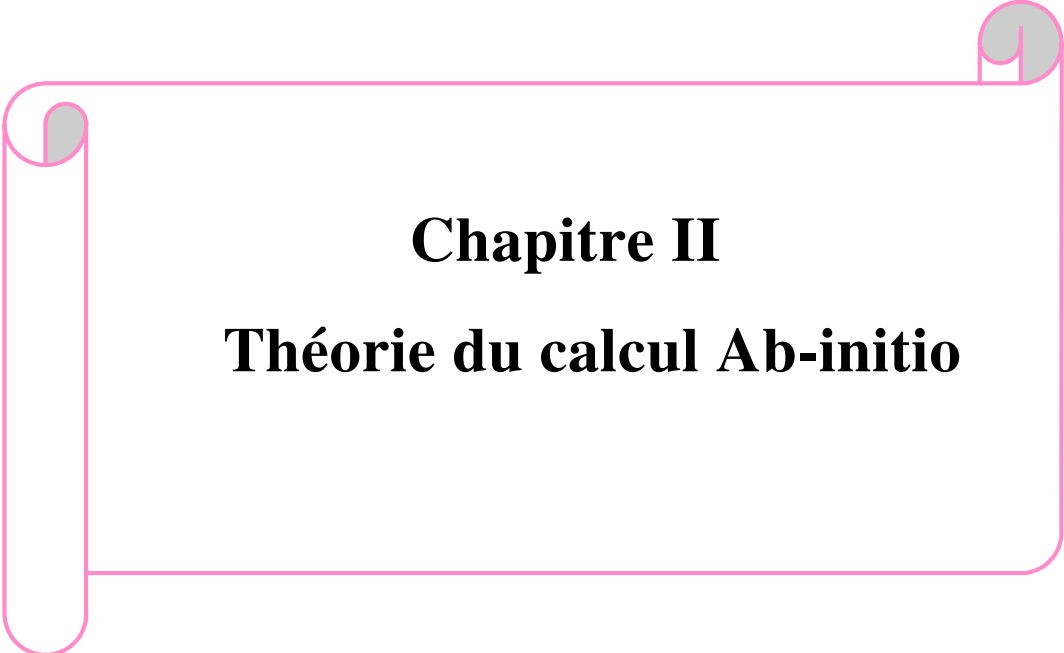
Bien que les composés ABO_3 aient été intensivement étudiés, de nombreuses questions fondamentales subsistent concernant leur comportement microscopique, la nature et l'origine de leur propriété physique ainsi que la complexité de leurs transitions de phases. L'étude théorique des composés ABO_3 permettra une meilleure compréhension des compétitions entre instabilités dans ces composés et également ouvrira la voie à des applications potentielles.

C'est dans cette optique que s'inscrit notre thèse. Il s'agit ici de réaliser une étude théorique ab-initio systématique de quelques composés ABO_3 , en vue d'essayer de comprendre l'origine microscopique de leur comportement ferroélectrique. Pour ce faire, trois composés ont principalement été sélectionnés : le $BaTiO_3$ et le $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$, ainsi que le $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$.

I.11 Références

- [1] D.M. Smyth. *Defects and Order in Perovskite-Related Oxides*. Annu.Rev. Mater.Sci., 15, p.329, (1985).
- [2] N. Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori, and K. Siratori. *Electronic conduction un oxides*. Springer-Verlag, Berlin, (2000).
- [3] R. H. Mitchell. *Perovskites : Modern and ancient*. Almaz Press, Ontario (C), (2002).
- [4] Amisi Safari. *Étude ab-initio d'oxydes antiferroélectriques de structure Pérovskite*, Thèse de doctorat, Université de Liège (2013).
- [5] S. C. Miller and W. F. Love. *Tables of Irreducible Representations of Space Groups and Co-representations of Magnetic Space Groups*. Pruett. (Boulder, Col.) (1967).
- [6] V. M. Goldschmidt, *Geochemistry*, Oxford Univ. Press, Oxford (1958).
- [7] P. Hermet, M. Goffinet, J. Kreisel and P. Ghosez, *Raman and infrared spectra of multiferroic bismuth ferrite from first principles*, Phys. Rev. B 75, 220102 (2007).
- [8] N. A. Benedek and C. J. Fennie, *Why Are There So Few Perovskite Ferroelectrics*, J. Phys. Chem. C 117, 13339 (2013).
- [9] M. Acosta, et all, *BaTiO₃-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives*. Applied Physics Reviews 4, 041305 (2017)
- [10] W. Cochran, *Crystal stability and the theory of ferroelectricity*, Adv. Phys. 9, 387 (1960).
- [11] Jacob N. Wilson, Jarvist M. Frost, Suzanne K. Wallace, and Aron Walsh, *Dielectric and ferroic properties of metal halide perovskites*, APL Materials, (2019)
- [12] R. Resta, *Manifestations of Berrys phase in molecules and condensed matter*, J. Phys :Condens. Matter 112, R107 (2000).
- [13] R. Resta and D. Vanderbilt, *Theory of polarisation : a modern approach, in Physics of Ferroelectrics, A Modern Perspective*, edited by K. Rabe, C. H. Ahn and J.-M. Triscone, Springer, (2007).
- [14] P. Labeguerie, *Modélisation du champ électrique interne d'un solide : application à la détermination des propriétés dérivées de la polarisation. Calcul du spectre de phonon*, Thèse de Doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, France (2005).
- [15] K. Rabe, C. H. Ahn and J.-M. , *A Modern Perspective*, Triscone Physics of Ferroelectrics. Springer (2007).
- [16] Richard J.D. Tilley. *Understanding Solids* (Second Edition).(2013).
- [17] R. E. Cohen, *Origin of ferroelectricity in perovskite oxides*, Nature 358, 136 (1992).
- [18] D. Berlincourt, H. H. A. Krueger, *Domain processes in lead titanate zirconate and barium titanate ceramics*, J. Appl. Phys. 30, 1804 (1959).
- [19] Ph. Ghosez, X. Gonze, and J.-P. Michenaud, *Coulomb interaction and ferroelectric instability of BaTiO₃*, Europhys. Lett. 33, 713 (1996).
- [20] P. Hohenberg and W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [21] Ph. Ghosez, J.-P. Michenaud, and X. Gonze, *Dynamical atomic charges : The case of ABO₃ compounds*, Phys. Rev. B 58, 6224 (1998).
- [22] M. I. Bell, K. H. Kim, and W. T. Elam, *Direct observation of disorder and correlations in perovskite-structure ferroelectrics*, Ferroelectrics 120, 103 (1991).
- [23] K. Roleder, I. Jankowska-Sumara, G. E. Kugel, M. Maglione, M. D. Fontana and J. Dec, *Antiferroelectric and Ferroelectric Phase Transitions of the Displacive and Order-Disorder*
- [24] 2 Rodel, J. et al. *Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics*. Journal of the American Ceramic Society 92, 1153-1177, (2009).
- [25] Panda, P. K. Review: *environmental friendly lead-free piezoelectric materials*. Journal of Materials Science 44, 5049-5062, (2009).
- [26] M. M. Vijatović, J. D. Bobić, and B. D. Stojanović, *History and Challenges of Barium Titanate:Part I, Part II*, Science of Sintering **40**, 155-235 (2008)
- [27] G.A. Smolenskii et al., *New ferroelectrics of complex composition*, Sov. Physics – Solid State,**2**, 2651 (1961).
- [28] J. A. Zvirgzds, P. P. Kapostin, J. V. Zvirgzde, and T. V. Kruzina, *X-ray study of phase transitions in ferroelectric Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃*, Ferroelectrics **40**, 75 (1982).

- [29] S. B. Vakhrushev, B. E. Kvyatkovskii, N. M. Okuneva, E. L. Plachenova, and P. P. Synchronov, *Phase transition in sodium-bismuth titanate*. JETP Letters, **35**, 134 (1982).
- [30] G. O. Jones and P. A. Thomas, *Investigation of the structure and phase transitions on the novel A-site substituted distorted perovskite compound $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$* . Acta Crystallogr. B **58**, 168 (2002).
- [31] G.O. Jones, J. Kreisel, V. Jennings, M.A. Geday, P.A. Thomas, A.M. Glazer, *Investigation of a peculiar relaxor ferroelectric: $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$* , Ferroelectrics 270 (2002).
- [32] S. M. Emelyanov et al., *Piezoelectric and pyroelectric properties of sodium-bismuth titanate crystals*, Sov. Phys. Solid State **26**, 1151 (1984).
- [33] H. Nagata, T. Shinya, Y. Hiruma, T. Takenaka, I. Sakaguchi, and H. Haneda, *Piezoelectric properties of bismuth sodium titanate ceramics*, Ceram. Trans. **167**, 213 (2004).
- [34] T. Takenaka, H. Nagata, and Y. Hiruma, *Phase Transition Temperatures and Piezoelectric Properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - and $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ -Based Bismuth Perovskite Lead-Free Ferroelectric Ceramics*, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control **56**, 1595 (2009).
- [35] V. A. Isupov, *Ferroelectric $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ and $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ perovskites and their solid solutions*. Ferroelectrics **315**, 123 (2005).
- [36] Q. Xu, S. Chen, W. Chen, S. Wu, J. Zhou, H. Sun, and Y. Li., *Synthesis and piezoelectric properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ ceramics*. Mater. Chem. Phys. **90**, 111 (2005).
- [37] Thomas, P. A., Trujillo, S., Boudard, M., Gorfman, S. & Kreisel, J. *Diffuse X-ray scattering in the lead-free piezoelectric crystals $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ and Ba-doped $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$* . Solid State Sciences **12**, 311-317, (2010).
- [38] K. A. Snook, S. Zhang, and T. R. Shrout, *Lead Free Piezoelectric Ceramics for Medical Ultrasound Transducers*, Ultrasonics Symposium IEEE, 351. (2006)
- [39] M.-H. Weng, R.-Y. Yang, S. Wu, S.-B. Jhong, and C.-Y. Hung, *A microwave filter fabricated on the lead free piezoelectric substrate using the interdigital capacitor and bonding-wire inductor*, Microwave and optical technology letters **50**, 2594 (2008).
- [40] K.H. Lam, X.X. Wang, and H.L.W. Chan, *Lead-free piezoceramic cymbal actuator*, Sens. Actuators A **125**, 393 (2006).
- [41] C. F. Burher, *Some properties of bismuth perovskites*. J. Chem. Phys., Vol. 36, p. 798–803,(1962).
- [42] M. Acosta, et al., *BaTiO_3 -based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives*. Applied Physics Reviews 4, 041305 (2017)
- [43] E.T. Weffring, M.I. Morozov, M.A. Einarsrud, T. Grande, *Solid-state synthesis and properties of relaxor $(1-x)\text{BKT}$ - $x\text{BNZ}$ ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. **97** (2014).



Chapitre II
Théorie du calcul Ab-initio

Chapitre II :

Théorie du calcul Ab-initio

II.1. Introduction

Pour la description des propriétés structurales et électroniques d'un système donné, on peut distinguer l'approche ab-initio utilisées actuellement pour expliquer et prédire les structures et propriétés des matériaux et systèmes physico-chimiques de tout genre en utilisant uniquement les lois de base de la physique quantique et connaissant quelques paramètres comme les numéros atomiques des atomes constitutifs [1].

La fonctionnelle de la densité (connue sous l'acronyme DFT pour Density Functional Theory), est issue d'un travail de Hohenberg et Kohn [2], suivi de celui de Kohn et Sham [3]. W. Kohn a reçu le prix Nobel en 1998 [4] ; Combinée avec des méthodes de physique numérique, elle constitue la base de plusieurs méthodes de calcul ab-initio, les plus efficaces et les plus utilisées pour déterminer les valeurs des paramètres qui définissent les propriétés de divers matériaux et structures. L'application de ces méthodes et leurs extensions s'avèrent être particulièrement prometteuses pour la recherche scientifique. L'intérêt pour la DFT et ses applications en technologie sont de plus en plus croissants.

II.2 Structure électronique et équation de Schrödinger

En physique quantique, l'équation de Schrödinger décrit l'état d'un système de N électrons en présence de M noyaux interagissant entre eux. Dans le cas indépendant du temps, l'énergie du système sont déterminés par l'équation : $H\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E \psi(\vec{r}, \vec{R})$ (II.1)

Où H , E représentent respectivement l'opérateur Hamiltonien et l'énergie totale du système et $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ sa fonction d'onde.

$\vec{R} = (\vec{R}_I; I = 1, \dots, M)$ et $\vec{r} = (\vec{r}_i; i = 1, \dots, N)$ sont les coordonnées nucléaires et électroniques, respectivement. Pour un système non relativiste, indépendant du temps,

$$H = T_e + T_n + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (\text{II.2})$$

$$\text{Tel que : } T_e = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2, \quad T_n = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \quad (\text{II.3})$$

$$V_{n-e} = -\sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{r'_{iI}}, \quad V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{R_{IJ}} \quad (\text{II.4})$$

Où : ∇_i^2 est le laplacien : $\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

$r'_{iI} = |\vec{r}_i - \vec{R}_I|$; $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ et $R_{IJ} = |\vec{R}_I - \vec{R}_J|$ où \vec{r} et \vec{R} désignent les positions des électrons et des noyaux respectivement.

Où T_n et V_{n-n} sont les opérateurs respectivement de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle des noyaux ; T_e et V_{e-e} sont les opérateurs d'énergie cinétique et de l'énergie potentielle des électrons et V_{n-e} est l'opérateur de l'énergie d'interaction entre les électrons et les noyaux. Z_I , M_I , m_e , représentent respectivement le nombre atomique de l'atome I, la masse de l'atome I, la masse de l'électron e et e le module de la charge de l'électron.

Vu le nombre élevé de degrés de liberté $3(M+N)$ et d'interactions mises en jeu dans ce type de problèmes, la solution de l'équation de Schrödinger reste impossible à résoudre. L'une des solutions proposée pour résoudre cette équation est le recours à des approximations appropriées et simplificatrices.

II.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer

On peut considérer que les électrons dans un solide se déplacent dans un champ de noyaux fixes et l'énergie cinétique des noyaux peut être négligé ($T_n = 0$). En conséquence, L'équation (II.2) se réécrit sous la forme plus réduite :

$$H_e = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{r'_{iI}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{II.5})$$

$$\text{Avec ce hamiltonien l'équation à résoudre s'écrit : } H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II.6})$$

Ce Hamiltonien est simplifié, Grâce à l'approximation, dite de Born et Oppenheimer [5], sur les deux hypothèses suivantes :

- L'énergie d'interaction entre les noyaux est considérée comme une constante du système.
- On découple le mouvement des électrons de celui des noyaux, qui se déplacent plus lentement, en les considérant comme fixes.

Nous allons dans la suite nous intéresser seulement aux quantités électroniques.

La densité électronique de notre système est définie par : $\rho(\vec{r})$ est comme l'intégral sur les coordonnées de spin $\vec{\sigma}$ de tous les électrons et sur l'ensemble des variables d'espaces \vec{r} :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N} \int |\psi(\vec{r}, \vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (\text{II.7})$$

Tel que $\lim_{\vec{r} \rightarrow \infty} \rho(\vec{r}) = 0$ et $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$; Où N étant le nombre total des électrons dans le système considéré.

II.2.2 Approximation de Hartree et correction de Hartree-Fock

Selon Hartree [6], les variables électroniques peuvent être séparés en effectuant une autre approximation, dite de champ moyen, qui consiste à traiter l'interaction électron-électron de façon moyenne. Dans l'approximation de Born Oppenheimer, on découplant le mouvement des électrons de celui des noyaux, Hartree exprima la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions spin-orbitales mono-électroniques appelée produit de Hartree qui s'écrit :

$$\psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_i^N \psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.8})$$

L'Hamiltonien (II.5) devient séparable et s'écrit comme une somme de termes identiques d'Hamiltonien mono-électroniques H_i et qui contient les coordonnées et l'énergie d'un électron : $H_e = \sum H_i$ (II.9)

Les équations de Schrödinger mono-électroniques dans l'approche de Hartree s'écrivent :

$$H_i \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.10})$$

$$\text{Avec : } H_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff} \quad (\text{II.11})$$

Le terme V_{eff} correspond à l'énergie potentielle que subit l'électron.

L'approximation de Hartree-Fock améliore celui de Hartree en tenant compte de la nature des électrons qui impose à la fonction d'onde d'être antisymétrique [7]; et obéit au principe de Pauli, introduit l'effet d'échange, et ne prend pas en considération l'effet de corrélation.

II.3 Théorie de la Fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est la méthode de calcul de la structure électronique dans laquelle la densité électronique $\rho(\vec{r})$ occupe la place centrale, au lieu de la fonction d'onde à N corps comme c'est le cas pour la méthode de Hartree-Fock. Dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité toutes les propriétés d'un système à

plusieurs particules en interaction sont considérées comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

II.3.1 Théorème de densité de Hohenberg et Kohn

La théorie de la fonctionnelle de densité se base sur deux théorèmes énoncés par Hohenberg et Kohn en 1964 [2]:

- *Théorème 1* : Considérons la densité électronique du système dans l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$, il ne peut alors exister qu'un seul potentiel extérieur $V_{ext} = V_{n-e}$ (à une constante près) qui réalise $\rho(\vec{r})$ [$\rho \leftrightarrow V_{ext}$].
- *Théorème 2* : L'énergie de l'état fondamental est obtenue en minimisant la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ par rapport à $\rho(\vec{r})$: $E[\rho_0(\vec{r})] = \min E[\rho(\vec{r})]$ (II.12)

$$E[\rho(\vec{r})] = \min \langle E_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \rangle \quad (\text{II.13})$$

E_{HK} est définie comme fonctionnelle universelle qui ne dépend pas de V_{ext} . Ces deux théorèmes nous montrent que, pour un potentiel V_{ext} , il est possible de construire une fonctionnelle de la densité qui permet d'obtenir l'énergie de l'état fondamental par minimisation de cette dernière.

II.3.2 Kohn-Sham théorème

Kohn et Sham (KS) [3] ont proposé de remplacer le système réel par un système auxiliaire d'électrons sans interaction mutuelle, et qui donne la même densité électronique de l'état fondamental que le vrai système où le potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ est remplacé par un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$. L'intérêt de ce choix vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. Le seul terme indéterminé est le plus petit de l'énergie totale c'est le terme d'échange-corrélation.

$$H\psi_n = E_n\psi_n \quad (\text{II.14})$$

avec H le Hamiltonien du système fictif et E_n l'énergie correspondant à l'orbitale ψ_n . Au final, la densité électronique de l'état fondamental s'écrit :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_n^N |\psi_n(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.15})$$

A partir de ce système fictif et des deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, nous pouvons écrire la fonctionnelle de l'énergie de Kohn-Sham :

$$E_{KS}[\rho(\vec{r})] = E_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{II.16})$$

Avec

$$E_{HK}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int V_H(\vec{r})\rho(\vec{r}) d\vec{r} + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.17})$$

On retrouve les termes suivants :

- $T[\rho(\vec{r})]$ l'énergie cinétique du système.
- $V_H(\vec{r})$ le potentiel de Hartree qui permet de calculer l'énergie d'interaction entre les électrons.
- $E_{xc}[\rho]$ la fonctionnelle d'échange et corrélation qui prend en compte les termes manquant dans les deux expressions précédentes.

Au final, la fonctionnelle de l'énergie contient différentes contributions et s'écrit :

$$E[\rho] = \sum_n f_n \langle \psi_n | T + V_{ext} | \psi_n \rangle + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II.18})$$

où f_n sont les occupations électroniques.

C'est cette équation que nous devons minimiser. D'après le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn, la minimisation de ce problème variationnel nous garantit la détermination de l'état fondamental de notre système.

La proposition de KS implique des équations de particules indépendantes pour le système non interagissant, en regroupant tous les termes compliqués et difficiles à évaluer, dans une fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$. Pour en faire, L'énergie cinétique T_e et l'énergie potentielle V_{e-e} des N électrons en interaction sont toutes deux scindées en deux parties que nous pouvons dénommé classique et non classique :

$$T_e[\rho] = T_s[\rho] + (T_e[\rho] - T_s[\rho]) \quad (\text{II.19})$$

$T_s[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique d'un système de particules indépendantes noyées dans un potentiel effectif qui n'est autre que celui du système.

$$\text{Quant à l'expression du potentiel } V_{e-e}[\rho] : V_{e-e}[\rho] = E_H[\rho] + (V_{e-e}[\rho] - E_H[\rho]) \quad (\text{II.20})$$

$E_H[\rho]$ est l'énergie coulombienne d'interaction électron-électron (apparaissant également en mécanique classique et décrite par l'énergie de Hartree) ; Finalement, l'énergie $E[\rho]$ s'écrit comme la somme de quatre termes :

$$E_{KS}[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II.21})$$

Maintenant, comme pour obtenir l'équation de Schrödinger stationnaire, nous devons minimiser l'énergie totale E_{KS} par l'application du principe variationnel au fonctionnelle d'énergie (II.21), on aboutit à la forme de Kohn-Sham pour les équations de Schrödinger :

$$H_{KS}\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.22})$$

Dans cette équation ϵ_i représente les valeurs propres de l'énergie et H_{KS} est l'hamiltonien effectif de Kohn-Sham donnée par : $H_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r})$ (II.23)

Le potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$ contient le potentiel externe V_{ext} , la contribution classique à l'énergie potentielle des particules sans interaction V_H et le potentiel d'échange-corrélation V_{xc} : $V_{eff}(r) = V_H + V_{xc} + V_{ext}$ (II.24)

Pour résoudre les équations de KS et obtenir l'énergie totale, il est nécessaire d'introduire une expression pour le terme E_{xc} que l'on ne connaît pas dans le cas général.

II.4 Potentiel d'échange et corrélation

Le terme $E_{xc}[\rho]$ ne peut pas être calculé exactement sauf dans de rares cas simples et doit être approximé. L'approximation la plus connue est celle de la densité locale LDA. On connaît les expressions du terme d'échange et corrélation exactes pour un gaz d'électrons homogène. Dans le cadre de la LDA, on considère que la densité électronique $\rho(\vec{r})$ est localement uniforme en chaque point r ; on introduit donc une densité d'énergie locale $\epsilon_{xc}[\rho]$.

$$\text{Le terme d'échange et corrélation est de la forme [3] : } E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r})\epsilon_{xc}[\rho]d\vec{r} \quad (\text{II.25})$$

Il est aussi possible d'apporter une correction supplémentaire à la LDA. L'approximation du gradient généralisé (GGA) ajoute une partie dépendante du gradient de la densité. Ainsi, le terme d'échange et corrélation avec cette correction s'écrit [8] :

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r})\epsilon_{xc}[\rho, \nabla\rho]d\vec{r} \quad (\text{II.26})$$

Pour trouver une expression du terme $E_{xc}[\rho]$, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été mises en points par les chercheurs : La hiérarchie récente des principales classes de fonctionnelles utilisées fréquemment est présentée dans le Tableau II.1.

Tableau II.1 : Hiérarchie des principales familles de fonctionnelles d'échange-corrélation.

Famille de fonctionnelle	Dépendance
LDA	$\rho(\vec{r})$
GGA	$ \nabla\rho(\vec{r}) , \rho(\vec{r})$
Meta-GGA	$ \nabla\rho(\vec{r}) , \nabla^2\rho_{i\sigma}, \tau(\vec{r})$
Hybride	Echange exacte, $ \nabla\rho(\vec{r}) , \rho(\vec{r})$

II.4.1. Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

Becke et Johnson [9] ont proposé une nouvelle version du potentiel d'échange qui a été publiée par Tran et Blaha [10]. Il s'agit du potentiel mBJ « modified Becke Johnson Potentiel » (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans le code Wien2k. Tran et Blaha [11] ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c'est-à-dire le potentiel effectif optimisé. Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Blaha [10,11] ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses telles que les fonctionnels hybrides [12] et la méthode GW [13]. Cette méthode permet donc de calculer les gaps d'énergie des solides avec une précision meilleure.

II.5 Résolution des équations de Kohn-Sham

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham (II.22) plusieurs méthodes sont proposées. Le choix d'une implémentation consiste à définir le traitement du potentiel d'interaction électron-noyaux (V_{ext}), le potentiel d'échange-corrélation (E_{xc}) et le choix de la base d'onde sur laquelle sont développées les fonctions d'ondes.

II.6 Théorème de Bloch et la base des ondes planes

Nous avons donc maintenant une approximation nous permettant de calculer l'énergie totale d'un système grâce à l'approche de Kohn et Sham de la DFT. Plusieurs méthodes ont été développées pour trouver une base adéquate de départ, permettant d'effectuer les calculs sur un espace tronqué tout en gardant les propriétés physiques du système. Pour le cas des

systèmes périodiques la base la plus naturelle est la base des ondes planes. Bloch démontra que toute fonction propre $\psi(\vec{r})$ peut être mise sous la forme d'une onde.

$$\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = V^{1/2} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (\text{II.27})$$

Où \vec{k} est vecteur d'onde de la première zone de Brillouin du réseau réciproque du cristal et \vec{G} et V désignent le vecteur du réseau réciproque et le volume de la cellule de simulation, respectivement. Ainsi, la base d'ondes planes est complètement indépendante des positions atomiques, et elle est particulièrement bien adoptée pour les systèmes périodiques.

Pour décrire une fonction d'onde mono-particule, la base d'ondes planes utilisée devrait être infinie. Le nombre d'ondes planes peut en principe être obtenu à partir du nombre de vecteurs \vec{K} et \vec{G} . Les coefficients de Fourier $C_{\vec{G}}^{n,\vec{k}}$ diminuent avec l'augmentation de $|\vec{k} + \vec{G}|$. D'un point de vue physique, les $C_{\vec{G}}^{n,\vec{k}}$ prennent des valeurs négligeables pour des $|\vec{G}| \rightarrow \infty$, de sorte que l'expansion peut être tronquée à un nombre fini de termes, c.-à-d., limité à toutes les ondes considéré possédant une énergie cinétique inférieure à une certaine énergie de coupure (cut off) qui est l'énergie associée au vecteur de coupure \vec{G}_{cut} au-delà duquel les $C_{\vec{G}}^{n,\vec{k}}$ sont considérés nulles :
$$\frac{\hbar^2}{2m} |K + G|^2 \leq E_{cut} \quad (\text{II.28})$$

La manière standard est de considérer toutes les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à une certaine limite [14], l'énergie de coupure. Ainsi pour obtenir une base plus complète il suffit d'augmenter E_{cut} . C'est une des grandes forces des méthodes en ondes planes, car cela permet de ramener l'étude de la convergence de la base à la variation d'un seul paramètre.

II.7 Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées

La DFT est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Mais, le choix adéquat d'une base de fonctions d'onde pour la résolution des équations de Kohn-Sham est une étape très importante qu'on doit faire. Il existe plusieurs, parmi elles on trouve les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [15] qui repose sur un principe où le potentiel est représenté dans une forme appelée « muffin-tin », et possédant une symétrie sphérique. Suivant cette approximation, la cellule unité sera divisée en deux types de régions La région Muffin-Tin (MT), prise près du noyau atomique, définie par des sphères Muffin-Tin de rayon R_{MT} . Où le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales «solution de l'équation de Schrödinger». Les régions interstitielles

situées entre les atomes, où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes.

En 1975, Anderson [16] a proposé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées LAPW et orbitales «muffin-tin» linéarisées LMTO [17]. Cette méthode était destinée pour résoudre les équations de Kohn et Sham afin de trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons, en introduisant des bases spécialement adaptées au problème.

Dans la méthode LAPW, les fonctions sont des ondes planes seulement dans la région interstitielle comme dans la méthode APW, par contre à l'intérieur des sphères, les fonctions sont des ondes planes linéairement augmentées qui possèdent plus de liberté vibrationnelle.

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total FP-LAPW [18] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont préférentiellement développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans les régions interstitielles.

II.8 Intégration et échantillonnage de la zone de Brillouin

En DFT, toutes les propriétés de l'état fondamental d'un système, que ce soient les états de Kohn-Sham ou les propriétés intégrés comme l'énergie totale par exemple, sont conditionnés par le calcul de la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Dans la base continue des ondes planes à température nulle, la densité $\rho(\vec{r})$ s'écrit :

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_i \int \rho_{k,i}(\vec{r}) dk \quad (\text{II.29})$$

$$\text{Avec } \rho_{k,i}(\vec{r}) = |\phi_{k,i}(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.30})$$

Pour effectuer un calcul numérique, on peut remplacer l'intégrale sur la zone de Brillouin (ZB) par une somme discrète de N_k points et Grâce au théorème de Bloch et en prenant en compte les symétries du système cristallin, on peut réduire le nombre de points k en se limitant à la première Zone de Brillouin Irréductible (ZBI). Ainsi, en introduisant les poids ω_k de chaque point k , on obtient :

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{N_k} \sum_k^{ZB} n_{k,i}(\vec{r}) = \frac{1}{N_k} \sum_k^{ZB} \omega_k \rho_{k,i}(\vec{r}) \quad (\text{II.31})$$

Un autre moyen particulièrement efficace pour réduire le coût numérique du calcul de la densité consiste à utiliser une grille de points de l'espace réciproque judicieusement choisie. La méthode d'échantillonnage la plus répandue est celle proposée par Monkhorst et Pack [19]. Pratiquement, pour une intégration précise, il faut échantillonner la ZB le plus finement possible. Ceci nécessite un ensemble discret de vecteur \mathbf{k} pertinent (maillage très dense), ce

qui allonge énormément le temps de calcul. Dans le cas des isolants ou des semi-conducteurs, on obtient de bons résultats de l'énergie totale avec un petit nombre de points- \mathbf{k} , par contre, le cas d'un métal nécessite un nombre très important pour décrire avec précision la surface de Fermi.

II.8.1 Grilles de points \mathbf{k}

L'énergie totale du système n'est pas simplement égale à la somme des énergies des particules Fictives, mais elle s'obtient par l'équation II.31 et donc tout comme la densité électronique via des intégrales dans la zone de Brillouin (BZ). Théoriquement, il est nécessaire de calculer les valeurs propres de l'Hamiltonien en une infinité de points \mathbf{k} afin de pouvoir déterminer l'énergie totale du système. Les symétries permettent déjà de simplifier le problème. En effet, il est possible de se limiter à la zone de Brillouin irréductible (IBZ), car les opérations de symétrie permettent de régénérer la BZ complète, mais les différents points considérés sont toujours infiniment proches les uns des autres. Une méthode proposée par Monkhorst et Pack [19] permet d'approcher l'intégrale par une somme de termes calculés sur une grille tridimensionnelle finie de points \mathbf{k} . L'idée de base est que les fonctions d'onde ne varient pas très rapidement dans le voisinage d'un point \mathbf{k} , de sorte qu'il est possible de condenser l'information sur toute une région de la BZ en un point unique. Ainsi, il sera possible de ramener les intégrales à des sommes discrètes, de sorte que la détermination des valeurs propres doit être effectuée en un nombre de points limité.

II.9 Méthode des pseudos potentiels

Un autre choix indispensable dans la résolution des équations de Kohn-Sham concerne la méthode qui doit être utilisée pour traiter l'interaction électrons-noyaux. Pour on faire, deux méthodes sont développées : Les méthodes tous électrons (Full potentiel + Muffin-Tin) qui traitent explicitement tous les électrons dans le système, et les méthodes des pseudo potentiels, qui ne traite explicitement que les électrons de valence.

La méthode du pseudo-potentiel est une approximation qui permet de remplacer le potentiel d'interaction coulombien du noyau et les effets des électrons de cœur, fortement liés, par un potentiel effectif interagissant seulement avec les électrons de valence.

Dans la zone éloignée du noyau, le pseudo-potentiel est égal au potentiel atomique de l'ion formé par le noyau et les électrons de cœur. La figure suivante illustre l'utilisation d'un pseudo-potentiel.

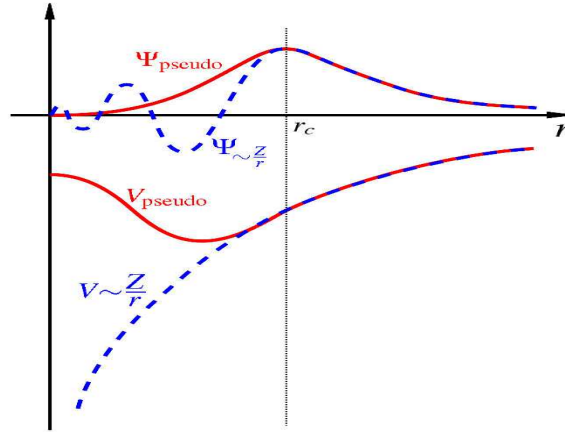


Figure II.1 : Principe du pseudo-potentiel.

Vu qu'on cherche toujours à minimiser au plus le temps de calcul, on utilise des potentiels les moins durs possibles c'est à dire nécessitant le moins d'ondes planes pour assurer une convergence. Les potentiels à norme conservée obéissent au mieux à cette exigence.

II.10 Démarche de résolution numérique des équations de KS

Les équations de base de la DFT, appelées équations de Kohn et Sham [3] sont parfaitement équivalents à l'équation de Schrödinger stationnaire, mais cette reformulation présente de nombreux avantages. Tout d'abord, elle est soluble car nous sommes passés d'une équation à N corps à N équations à 1 corps. Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations :

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

$$\rho(\vec{r}) \rightarrow V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_H[\rho(\vec{r})] + V_{XC}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}(\vec{r}) \quad (\text{II.32})$$

- La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger monoélectroniques dans le but d'obtenir les ψ_i :

$$V_{eff}[\rho(\vec{r})] \rightarrow \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r})\right]\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.33})$$

- La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions d'onde mono-électroniques : $\psi_i(\vec{r}) \rightarrow \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2$

$$(\text{II.34})$$

La détermination de l'état fondamental se fait par le biais d'algorithmes numériques classiques de minimisation. La procédure de résolution numérique consiste à résoudre les équations de Kohn-Sham pour une grille de points k et une énergie de coupure E_{cut} donnée en fixant un critère de convergence. Le calcul est supposé convergé si la différence d'énergie totale entre deux itérations successives est inférieure à une valeur seuil.

II.11 Calcul des contraintes et des forces

Avec l'énergie nous avons accès à un ensemble important de propriétés physiques, comme les paramètres de maille d'équilibre, qui minimisent l'énergie, les équations d'état, ou l'énergie relative entre différentes phases. Le tenseur des contraintes et les forces s'exerçant sur les atomes se déduisent aussi de l'énergie totale par :

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{\Omega_0} \frac{\partial E}{\partial \eta_{\alpha\beta}} \quad (\text{II.35})$$

$$F = - \frac{\partial E}{\partial u_{ai}} \quad (\text{II.36})$$

où α et β sont des indices cartésiens, $\sigma_{\alpha\beta}$ est une composante du tenseur des contraintes, $\eta_{\alpha\beta}$ est une composante du tenseur des déformations, F est une composante du vecteur force s'exerçant sur l'atome a et u_{ai} une composante de vecteur position de l'atome a . Cependant avec la méthode des ondes planes, nous avons un accès direct au tenseur des contraintes et aux forces. En effet, on peut, grâce au théorème d'Hellmann et Feynman [20], calculé facilement les dérivées premières de l'énergie de manière exacte.

II.12 Extensions de la DFT (Théorie de la perturbation, DFPT)

Une fois l'énergie totale calculée par DFT, les forces agissant sur les noyaux se déduisent aisément par dérivation de l'énergie [21], et la structure optimale est ainsi obtenue par minimisation de l'énergie. Cette procédure permet le calcul de propriétés autres que l'énergie, telles que les forces agissant sur les atomes, la contrainte élastique, le volume d'équilibre. . .

La méthode analytique pour déterminer les dérivées de l'énergie que nous allons utiliser est la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) dans sa formulation proposée par Gonze [22.23]. Pour caractériser au mieux notre système, nous pouvons considérer plusieurs types de perturbations qui vont permettre de calculer différentes fonctions de réponse. L'objectif est d'obtenir la réponse du système à des petites perturbations.

- Réponse au déplacement u d'un atome
- Réponse à une déformation η
- Réponse à une perturbation du champ électrique ε

Ces différentes perturbations peuvent être associées et appliquées simultanément.

L'énergie totale du matériau sous perturbation du déplacement atomique u , du champ électrique ε et de la contrainte η , $E(u, \varepsilon, \eta)$ est définie et développe en série de Taylor comme suit [24] :

$$\begin{aligned}
E(u, \varepsilon, \eta) = E_0(u, \varepsilon, \eta) &+ u \underbrace{\frac{\partial E}{\partial u}}_{\text{Forces}} + \varepsilon \underbrace{\frac{\partial E}{\partial \varepsilon}}_{\text{Polarisation}} + \eta \underbrace{\frac{\partial E}{\partial \eta}}_{\text{Contraintes}} + \frac{1}{2} u^2 \underbrace{\frac{\partial^2 E}{\partial u^2}}_{\text{Constantes de Forces interatomique}} + \\
\frac{1}{2} \varepsilon^2 \underbrace{\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon^2}}_{\text{Tenseur diélectrique}} &+ \frac{1}{2} \eta^2 \underbrace{\frac{\partial^2 E}{\partial \eta^2}}_{\text{Constantes élastique}} + u \varepsilon \underbrace{\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon \partial u}}_{\text{Charges effectives}} + \varepsilon \eta \underbrace{\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon \partial \eta}}_{\text{Tenseur piézoélectrique}} + u \eta \underbrace{\frac{\partial^2 E}{\partial u \partial \eta}}_{\text{Coefficients de couplage force-déformation}}
\end{aligned}$$

...(II.37)

Les dérivées premières par rapport à un déplacement d'un atome a dans la direction i vont permettre de calculer les forces interatomiques :

$$F = -\frac{\partial E}{\partial u_{ai}} \quad (\text{II.38})$$

Les dérivées par rapport à une déformation η dans les directions α et β définissent les contraintes $\sigma_{\alpha\beta}$ subies par le système (ce qui permet, de déterminer la pression externe). Le tenseur des contraintes est défini par :

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{\Omega_0} \frac{\partial E}{\partial \eta_{\alpha\beta}} \quad (\text{II.39})$$

Une déformation près d'un point d'équilibre, c'est-à-dire d'un minimum de l'énergie donc :

$$C_{\alpha\beta} = \frac{1}{\Omega_0} \left(\frac{\partial E}{\partial \eta_{\alpha\beta}} \right)_{\eta=0} = 0 \quad (\text{II.40})$$

$$\text{Alors } \sigma_{\alpha\beta} = \sum_{kl} C_{\alpha\beta\eta_{kl}} \eta_{kl} \quad (\text{II.41})$$

Ω_0 : est le volume de la cellule élémentaire (la plus petite unité de cristal répétée)

Le tenseur des constantes élastiques $C_{\alpha\beta}$ donne donc la relation linéaire entre la déformation et la contrainte (loi de Hooke).

La réponse à une perturbation du champ électrique ε dans la direction j définit la polarisation

$$P : P_j = -\frac{1}{\Omega_0} \frac{\partial E}{\partial \varepsilon_j} \quad (\text{II.42})$$

En dérivant l'énergie à l'ordre deux, il sera également possible de calculer la matrice dynamique du système en utilisant la dérivée par rapport à deux déplacements atomiques, la dérivée seconde par rapport à deux déformations permet de déterminer le tenseur de force

$$\text{constante : } F_{ik} = \Omega_0 \frac{\partial^2 E}{\partial u_i \partial u_k} \quad (\text{II.43})$$

La réponse au second ordre au champ électrique permet de déterminer la sensibilité électrique

$$: \chi_{jk} = -\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_j \partial \varepsilon_k} \quad (\text{II.44})$$

En calculant la dérivée seconde par rapport à deux déformations permet de déterminer le

$$\text{tenseur élastique : } C_{\alpha\beta\theta\varphi} = -\frac{\partial^2 E}{\partial\eta_{\alpha\beta}\partial\eta_{\theta\varphi}} \quad (\text{II.45})$$

Les méthodologies de formulation et de calcul permettant d'obtenir les propriétés de réponse des matériaux dans le cadre du DFPT ont été développées étape par étape, car les degrés de liberté induits par les perturbations du déplacement atomique, du champ électrique homogène et des déformations sont souvent fortement couplés. Cependant, pour obtenir le comportement correct pour les interactions à longue portée dans le cas de matériaux polaires, le couplage entre les déplacements et le champ électrique doit également être considéré ; la piézoélectricité affecte les propriétés élastiques et diélectriques. Par conséquent, un soin particulier doit être apporté au calcul des propriétés couplées.

$$\text{Tenseur de charge effectif : } Z_{ij} = -\Omega_0 \frac{\partial^2 E}{\partial u_i \partial \varepsilon_j} \quad (\text{II.46})$$

$$\text{Force/réponse interne - tenseur des déformations : } \Lambda_{i\alpha\beta} = -\Omega_0 \frac{\partial^2 E}{\partial u_i \partial \eta_{j\alpha\beta}} \quad (\text{II.47})$$

$$\text{Tenseur piézoélectrique : } e_{j\alpha\beta} = \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_j \partial \eta_{\alpha\beta}} \quad (\text{II.48})$$

Pour calculer les dérivées de l'énergie aux premier et second ordres, nous utilisons le théorème dit "2n+1" [25] qui nous garantit que la seule connaissance des dérivées des fonctions d'onde à l'ordre n est suffisante pour décrire les variations de l'énergie.

II.13 Conclusion

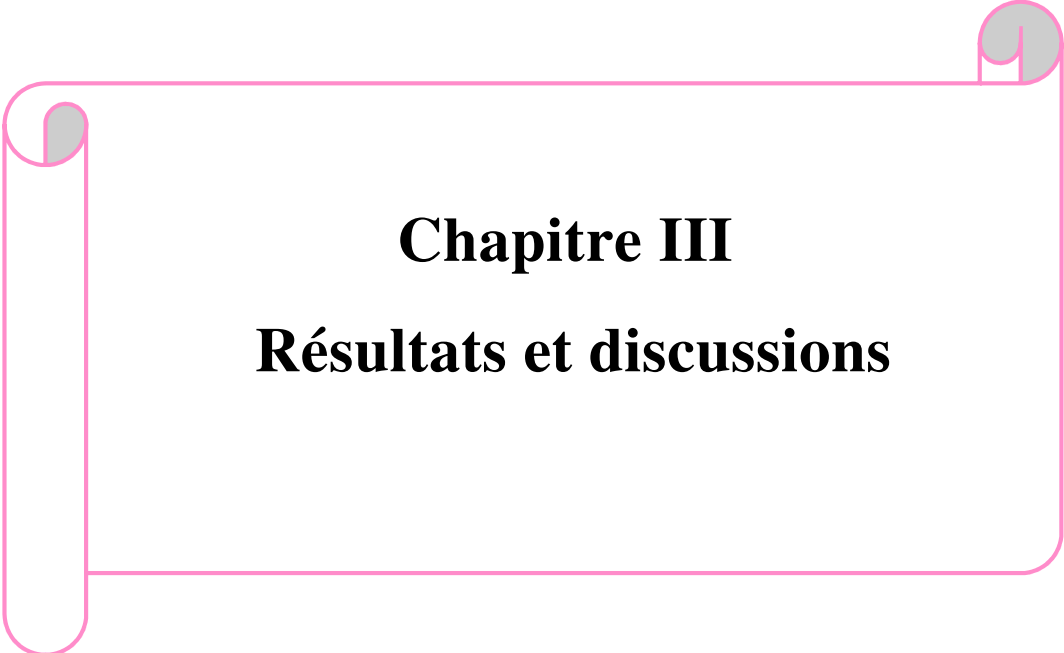
L'approche ab-initio basé sur la théorie de la Fonctionnelle de la densité permet de calculer l'état Fondamental d'un système. Il utilise la densité comme Fonction variable minimisant l'énergie. Dans le Formalisme de Kohn et Sham, elle se base sur la résolution d'un système auto-cohérent d'équations aux valeurs propres indépendantes. La théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité permet de calculer analytiquement les dérivées de l'énergie en utilisant les dérivées des Fonctions d'onde. Ces données sont obtenues par la résolution d'un problème variationnel. Une formulation non variationnelle permet d'obtenir toutes les dérivées au second ordre de l'énergie à partir de la connaissance de la variation des fonctions d'onde par rapport à une perturbation.

La DFT et ses extensions sont en pleine évolution et vont certainement encore s'améliorer tant du point de vue fondamentale que appliquée avec le développement des sciences de matériaux et des technologies. L'existence des logiciels permettent de faire des modélisations

informatiques dans les domaines concernées par les sciences avec des couts relativement faibles. Cette opportunité est particulièrement intéressante pour le développement de l'enseignement et de la recherche de façon général.

II.15 References

- [1] N. Argaman and G. Makov, *Density functional theory: An introduction*, American Journal of Physics, vol. 68, pp. 69-79, (2000).
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, Physical Review, vol. 136, no. 3B, B864- B871, (1964).
- [3] W. Kohn, L.J Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects* , Physical Review, vol. 140, no. 4A, A1133–A1138, (1965)
- [4] W. Kohn, Nobel Lecture ; *Electronic structure of matter - wave functions and density functionals*, Rev. Mod. Phys 71,1253, October (1999)
- [5] M. Born and R. Oppenheimer, *Annalen der Physik*, vol. 389, pp. 457-484, (1927).
- [6] D. R. Hartree, *The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods*, in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, , pp. 89-110. (1928)
- [7] V. Fock, *Zeitschrift für Physik*, vol. 61, pp. 126-148, (1930).
- [8] J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang. *Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. Phys. Rev. B*, 54 :16533,16539, Dec (1996).
- [9] A.D Becke,E.R Johnson, *J chem, phys* 124, 221101 (2006)
- [10] F.Tran, P.Blaha , *Phys,Rev lett.*102, 226401 (2009)
- [11] Blaha, P., et al., *wien2k. An augmented plane wave, local orbitals program for calculating crystal properties*, (2001).
- [12] A.D.Becke, *J.Chem, Phys*, Vol 98,p1372-1377,(1993)
- [13] Aulbur,Wilfreid,G et al *Solid State Physics* 54.P1-2218 (2000)
- [14] Lagoun Brahim. *Calcul ab-initio des propriétés physiques de quelques nouveaux matériaux potentiels pour l'optique non linéaire quadratique*. Doctorat, Tlemcen, (2015)
- [15] J.C.Slater *Phys, Rev* 51, 846, (1937)
- [16] K.Anderson, *Phys. Rev B* 12.3060 (1975)
- [17] R.PMartin, Cambridge University press p.313. ISBN 0-521-78285-6 (2004)
- [18] Duan. Feng, Guojun Jin, *Introduction to condensed Matter Physics I*, World scientific (2005)
- [19] H.J. Monkhorst and J.D. Pack. *Special points for brillouin-zone integrations. Phys. Rev. B*, 13 :5188–5192, (1976).
- [20] Am.J. *Extensions of the Feynman-Hellman theorem and application. Phys*57.894.(1989)
- [21] X. Gonze and J.-P. Vigneron, *Phys. Rev. B* 39, 13120 (1989).
- [22] X. Gonze, D. C. Allan, and M. P. Teter, *Phys. Rev. Lett.* 68, 3603 (1992).
- [23] X. Gonze, *Phys. Rev. B* 55, 10337 (1997).
- [24] Razvan Caracas. *Calcul de la réponse à la déformation et au champ électrique dans le Formalisme "Projector Augmented-Wave". Application au calcul de vitesse du son de matériaux d'intérêt géophysique*. Doctorat, (Lyon) (2015)
- [25] E. Hylleraas.. *ZeitschriFt Für Physik*, 65(3-4) :209–225, 1930.



Chapitre III

Résultats et discussions

Chapitre III :

Résultats et discussions

III.1.1 Matériau BaTiO₃

Dans cette partie, nous avons sélectionné le titanate de baryum BaTiO₃ comme matériau cible ; un matériau modèle pour l'étude. Il se présente sous la forme d'une poudre blanche, son monocristal apparaît théoriquement transparent. BaTiO₃ cristallise dans une structure de type pérovskite ABO₃. Ce composé, possède trois principales transitions de phase cristallographique : cubique-tétragonal, tétragonal-orthorhombique et orthorhombique-rhomboédrique [1].

Au-dessus de 135 °C (température de Curie = T_C) et dans des conditions normales de pression le titanate de baryum se présente sous la forme d'une maille pérovskite idéale. Les ions oxygènes décrivent un octaèdre et les atomes de titane occupent alors leurs positions d'équilibre, au centre de cet octaèdre. Le moment dipolaire de la maille de BaTiO₃ dans l'état cubique est donc nul. En dessous de la température de Curie, les octaèdres d'oxygènes s'allongent selon *c* et la structure cristalline du matériau change pour devenir tétragonal (groupe d'espace P4mm), c'est-à-dire que les ions se déplacent dans la maille entraînant alors un changement de volume. Le barycentre des charges positives, est alors décalé par rapport au barycentre des charges négatives et un moment dipolaire apparaît parallèlement à l'axe [100]. Le matériau est dans un état ferroélectrique. A plus basse température, il présente des transitions ferroélectrique-ferroélectrique vers des structures de plus basse symétrie. On a rapporté nos études sur les premiers principes de trois poly-types de BaTiO₃ à phase para-électrique avec structure cubique et deux phases ferroélectriques avec structures tétragonal et rhomboédriques.

Tableau. III.1.1 : Structures étudiées du BaTiO₃ et leur groupe d'espace

Structure	Groupe d'espace
<i>Cubique</i>	<i>Pm$\bar{3}$m</i>
<i>Tétragonal</i>	<i>P4mm</i>
<i>Rhomboédrique</i>	<i>R3m</i>

III.1.2 Détails de calcul

Le travail suivant a été réalisé par ABINIT, un logiciel implémentant la DFT qui permet de faire divers calculs dans les domaines concernés par les sciences des matériaux. Les codes de résolution dans ABINIT prennent en compte la description de la maille unitaire et les positions des atomes pour générer un potentiel cristallin à partir des pseudo-potentiels atomiques. Le code utilise ensuite un ensemble d'ondes planes (défini par son énergie de coupure) pour générer la densité de charge initiale ainsi que le potentiel d'écrantage. Un algorithme auto-cohérent ajuste de manière itérative les coefficients des ondes planes jusqu'à ce qu'une certaine convergence (bien choisie) de l'énergie soit atteinte.

ABINIT inclut aussi un algorithme d'optimisation de géométrie qui utilise les forces et les contraintes calculées en DFT. Il peut modifier les positions atomiques pour minimiser les forces et ajuster les paramètres de la maille afin de réduire les contraintes. En ce sens, il permet d'effectuer des relaxations de structures à l'état fondamental.

Pour avoir à minimiser la pression et les forces dites forces d'Hellmann-Feynman [5, 6] exercés sur chaque atome du solide. Partant des paramètres expérimentaux, la structure pérovskite étudié 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 description des électrons de valence que nous avons considérée est présentée dans le tableau III.1.2.

La structure optimisée représente une maille relaxée (force nulle ou minimum sur les atomes donc état d'équilibre pour le système). Les optimisations de géométrie sont réalisées par l'intermédiaire de l'algorithme de minimisation de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [7] et ont par conséquent toutes été menées avec une grille de points K équivalente à un maillage 6×6×6 de la zone de Brillouin de la maille élémentaire. Tandis que l'énergie de coupure a été fixée à 70 Hartree. Dans un premier temps, une optimisation de géométrie a été menée sur la maille élémentaire du composé afin d'obtenir le paramètre de maille théorique des structures et les positions atomiques à l'état fondamental. A priori, les pseudo-potentiels sont de type Troullier-Martins, Fritz-Haber-Institute (FHI) [2,3] et ont été générés pour ABINIT dans l'approximation de la densité locale (LDA), elle permet de décrire les liaisons covalentes, mais pour l'estimation de la bande interdite, la LDA sous-estime en général les distances de liaison et surestime les énergies de cohésion [1,4]. 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 : 10^{-8} Ha/Bohr.

- Tolérance par rapport au stress maximal : 0,005 GPa.

Tableau. III.1.2 : Configuration électronique des éléments utilisés

Éléments	Électrons de valence
Ba	$5s^2 5p^6 6s^2$.
Ti	$3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$.
O	$2s^2 2p^4$

III.1.3 Résultats et discussion

III.1.3.1 Propriétés structurales

L'optimisation est réalisée dans la cellule unitaire à cinq atomes de la structure pérovskite. L'atome de Titane est situé donc au centre d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par les atomes d'oxygène. L'atome du baryum occupe les sommets (0 0 0) du cube. Les résultats de l'optimisation des géométries, sont rapportés dans le tableau III.1.3. Les valeurs expérimentales et celles obtenues par d'autres calculs sont données dans le même tableau.

Tableau III.1.3 : Paramètres de réseau expérimentaux et calculés.

Phase		Travail Présent	Expérimental	Autre travail
		Abinit (FHI-LDA)		
Cubique	a (Å)	3,965	4.018, [10]	3.96 [11]
	a (Å)	3.959	3.992 [10]	3.968 [11]
Tétraplanaire	a (Å)	3.976	4.036 [10]	4.137 [11]
	c (Å)	3.995 (89.83°)	4.0042 (89.84°) [10]	4.001 (89.97°) [1]
Rhomboédrique	a (Å)			

III.1.3.2 Propriétés électroniques

L'analyse de la structure électronique du BaTiO₃ permet de préciser son caractère (isolant, conducteur ou semi-conducteur) ainsi que la nature 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 qui sont la densité de charge, la densité d'états électroniques et la structure des bandes d'énergie électroniques.

a. Structure de bande

Dans cette partie, nous présentons les diagrammes des structures des bandes d'énergie le long des principaux points de hautes symétries dans la zone de Brillouin (BZ).

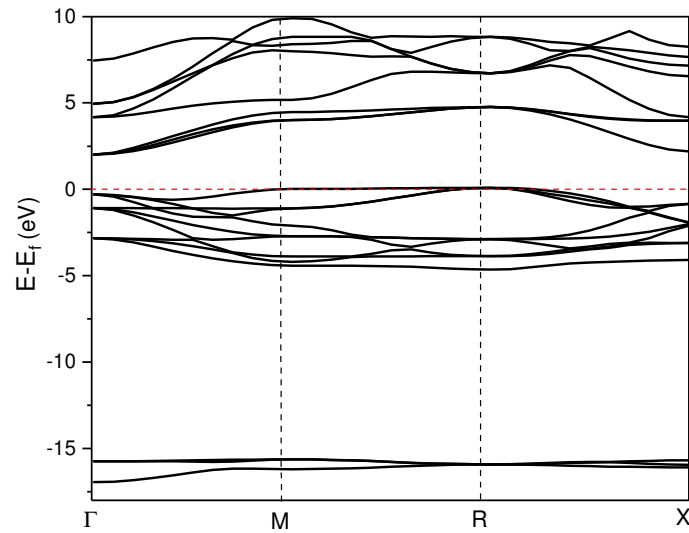


Figure III.1 : Structure de bande du composé BaTiO₃ cubique

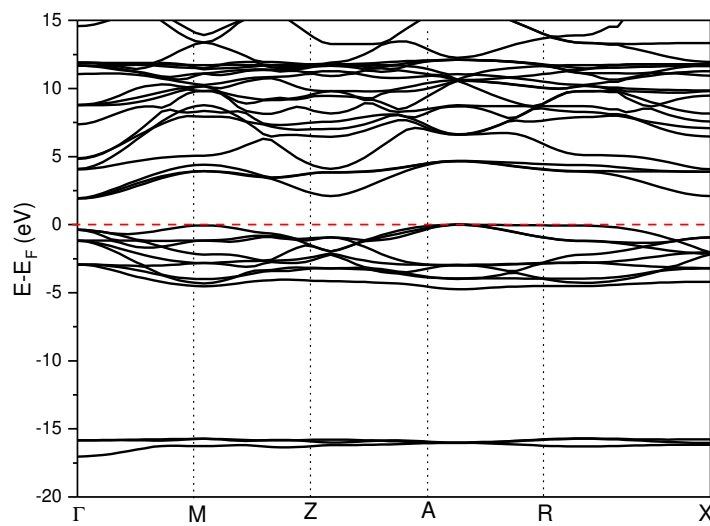
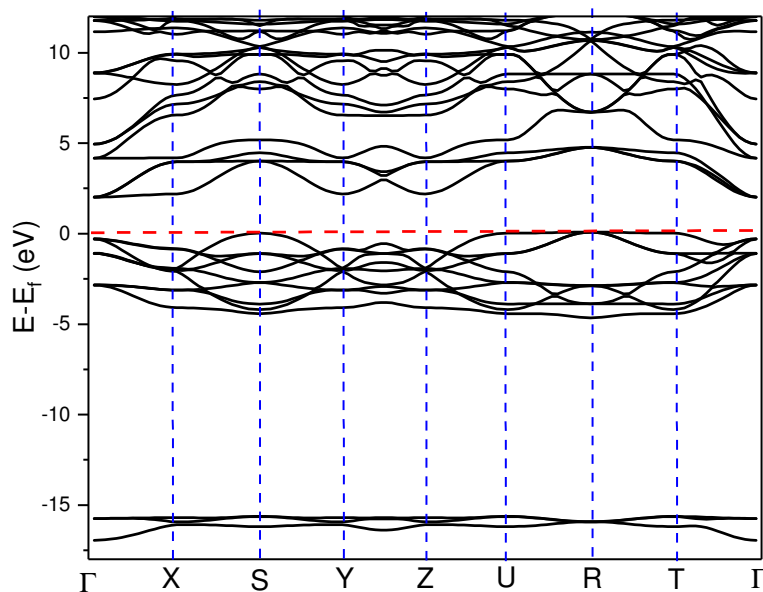


Figure III.2 : Structure de bande du composé BaTiO₃ tétragonal

Figure III.3 : Structure de bande du composé BaTiO₃ Rhomboédrique

Chaque structure qui correspond à une phase s'accompagne de petits déplacements atomiques. Les diagrammes des Figure III.1,2,3 montrent que le matériau est un semi-conducteur à gaps indirects. En effet, le maximum de la bande de valence (BV) se situe au point R, et le minimum de la bande de conduction (BC) se trouve au point Γ , ce qui nous donne un gap indirect de 1.91eV, 1.97eV et 2eV pour le BaTiO₃ cubique, tétragonal et Rhomboédrique respectivement. Un gap direct Γ - Γ de valeur 2.29 eV pour la phase tétragonal, comparé à la valeur expérimental 3.32 eV on trouve une erreur d'environ 30%. Cependant, connaissant la tendance générale de la LDA à sous-estimer la valeur du gap [1], les valeurs réelles doivent être plus importantes. Pour avoir une estimation plus précise des gaps de ce matériau, nous pouvons adopter d'autres méthodes pour le calcul des propriétés électroniques. Les résultats présentés dans Tableau III.1.4 montrent un bon accord avec les résultats antérieurs.

Tableau III.1.4 : Largeur de la bande interdite, comparée à d'autres résultats pour BT

Structure	Nos calculs	Autre calcul	Expérimental
Cubique	1.91 eV	1.72 eV [1]	
Tétragonal	1.977 eV	1.99 eV [1]	3.32 eV [1] ; 3.400 eV [12] ;
Rhomboédrique	2.008 eV	2.29 eV [1]	

b. Densités d'états total et partiels

Afin de mieux comprendre la nature des structures de bande calculées, nous avons également calculé les densités d'états totale et partielles dans un intervalle d'énergie [-20eV, 10 eV] autour

du niveau de Fermi. Les différentes contributions à la densité d'états total TDOS ainsi que les partielles le PDOS pour les trois structures sont représentées sur les Figure III.4,5,6 respectivement.

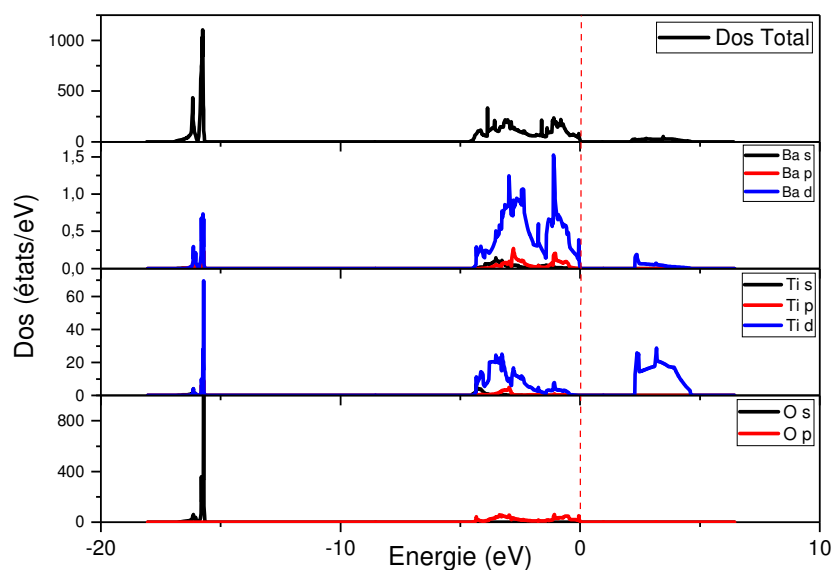


Figure III.4 : Densité d'état partiel et total du composé BaTiO₃ cubique.

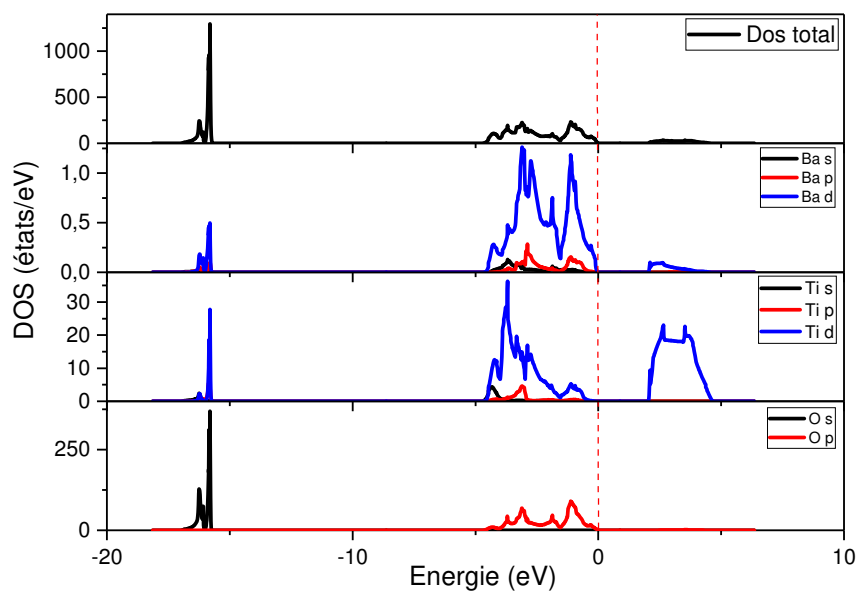


Figure III.5 : Densité d'état partiel et total du composé BaTiO₃ tetragonal.

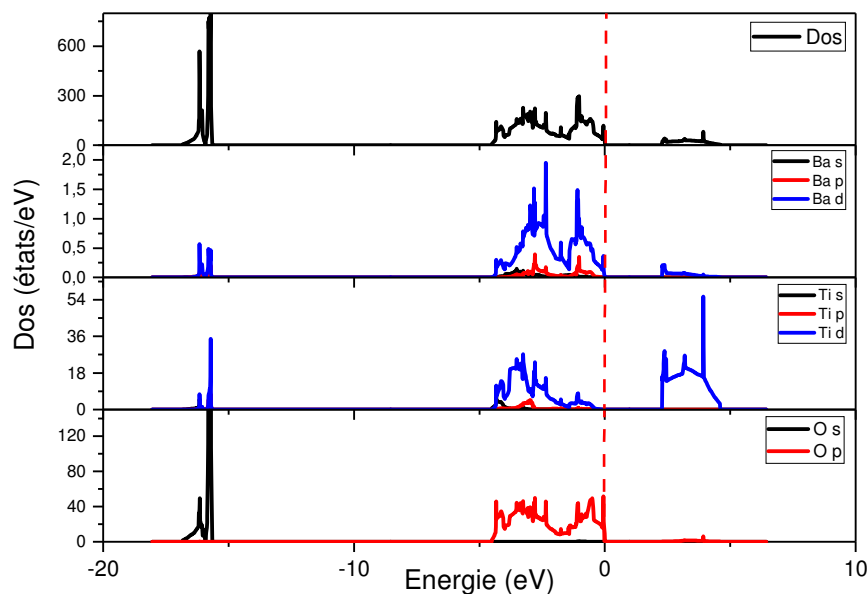


Figure III.6 : Densité d'état partiel et total du composé BaTiO₃ Rhomboédrique.

à partir des figures III.4,5,6, il ressort clairement l'existence de trois régions distinctes pour le composé BaTiO₃. La première région la plus haut en énergie, cette structure est centrée (≈ -16 eV). En analysant les DOS partielles, on note que cette structure est dominée par les états O-2s avec une faible contribution des états Ti-d,

Pour la région entre -5 à 0 eV ; la bande de valence supérieure est due essentiellement aux états O-2p, faiblement mélangés à des états Ti-3d. Donc il existe une hybridation entre les orbitales O-2p et Ti-3d, on peut dire que les quatre électrons des orbitales Ti-3d ne sont pas complètement transférés vers les atomes d'oxygène, mais restent partiellement délocalisés sur Ti. Cette caractéristique est déjà clairement identifiée à partir des calculs de structure de bande. Cette caractéristique est considérée comme une caractéristique essentielle pour expliquer la ferroélectricité dans ces matériaux [9]. D'où le BaTiO₃ possède un caractère mixte ionique-covalent, qui est à l'origine de certaines de ses propriétés intéressantes. Pour la troisième région les bandes de conduction sont dominées essentiellement par les états Ti-d.

III.1.3.3 Propriétés dynamiques

La théorie de la perturbation fonctionnelle de la densité (DFPT) applique la théorie de la perturbation [8] aux structures du BaTiO₃, de sorte qu'on calcule le changement d'énergie totale par rapport à une perturbation supplémentaire quelconque. Le DFPT peut calculer les propriétés de réponse découlant directement des perturbations de la déformation, du déplacement atomique et du champ électrique en utilisant la théorie de la réponse linéaire. Ces changements

sont les fonctions dites de réponse. Ces derniers sont liés aux dérivées mixtes du second ordre de l'énergie par rapport au champ électrique et aux déplacements atomiques. Ces dérivés, ainsi que ceux purement liés au champ électrique, donnent accès aux matrices dynamiques, charges effectives de Born, constantes diélectriques, piézoélectriques et constantes élastiques.

III.1.3.4 Charges effectives de Born

Les électrons sont délocalisés dans l'espace. Des hybridations entre orbitales atomiques donnent lieu à des redistributions d'électrons, de sorte que les charges nominales peuvent uniquement servir comme une première estimation de la charge "réelle". En fait il est impossible d'associer en toute rigueur une charge unique à un atome. Les charges effectives de Born anormales sont une caractéristique commune des composés ABO₃ les amplitudes sont plus importantes que les valeurs nominales attendues dans une structure purement ionique ($Ba^{2+}Ti^{4+}O_3^{2-}$). Cet effet, plus prononcé pour les atomes Ti et O. Ceci reflète la sensibilité du caractère partiellement covalent de la liaison Ti-O au déplacement atomique.

Tableau.III.1.5 : Charges effectives de Born pour la phase cubique.

Référence	Z_{Ba}^*	Z_{Ti}^*	$Z_{O\perp}^*$	$Z_{O\parallel}^*$
Nos calculs	2.36	6.75	-1.87	-5.36
Expérimental [13]	2.9	6.7	-2.4	-4.8
Autres [1]	2.75	7.16	-2.11	-5.69

Tableau.III.1.6 : Charges effectives de Born pour les phases ferroélectriques.

Structure	Tétragonal	Rhomboédrique
Z_{Ba}^*	$\begin{pmatrix} 2.36 & 0 & 0 \\ 0 & 2.36 & 0 \\ 0 & 0 & 2.359 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2.36 & 4.8 * 10^{-19} & 1.9 * 10^{-18} \\ 8.3 * 10^{-18} & 2.36 & 4.6 * 10^{-18} \\ -2.1 * 10^{-14} & 1.1 * 10^{-17} & 2.358 \end{pmatrix}$
Z_{Ti}^*	$\begin{pmatrix} 6.786 & 0 & 0 \\ 0 & 6.786 & 0 \\ 0 & 0 & 6.7 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 6.71 & 6.18 * 10^{-17} & 2.91 * 10^{-17} \\ 4.7 * 10^{-18} & 6.71 & -7.29 * 10^{-17} \\ 2.65 * 10^{-13} & -6.97 * 10^{-17} & 6.748 \end{pmatrix}$
Z_{O1}^*	$\begin{pmatrix} -1.87 & 0 & 0 \\ 0 & -1.87 & 0 \\ 0 & 0 & -5.318 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -2.4 & -0.99 & 0.8 \\ -0.99 & -3.6 & 1.4 \\ 0.82 & 1.43 & -3 \end{pmatrix}$
Z_{O2}^*	$\begin{pmatrix} -1.872 & 0 & 0 \\ 0 & -5.4 & 0 \\ 0 & 0 & -1.872 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -2.4 & 0.99 & 0.8 \\ 0.99 & -3.6 & -1.4 \\ 0.82 & -1.43 & -3 \end{pmatrix}$
Z_{O3}^*	$\begin{pmatrix} -5.4 & 0 & 0 \\ 0 & -1.872 & 0 \\ 0 & 0 & -1.872 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -4.18 & 7.75 * 10^{-17} & -1.63 \\ -1.9 * 10^{-16} & -1.87 & -2.5 * 10^{-17} \\ -1.65 & -1.7 * 10^{-16} & -3 \end{pmatrix}$

Il est assez surprenant de constater que les charges ne diffèrent que légèrement d'une phase à l'autre pour le Ba, ce qui suggère que la nature des liaisons de Ba n'est guère affectée par la transition de phase ferroélectrique. Il faut cependant rester prudent pour le Ti et le O, car les charges résultantes peuvent être une compensation entre différents transferts de charge. En effet, les tenseurs relatifs aux atomes d'oxygène sont complètement anisotropes pour la structure rhomboédrique. L'évolution des charges effectives de Born atteste en effet d'une modification de leur environnement atomique lors de la transition de phase [1].

Enfin, les tableaux III.1.5 et 6 permettent de se convaincre que les charges effectives sont réformées le long de l'axe ferroélectrique suivant la structure, ce qui est une caractéristique commune aux matériaux ferroélectriques de la famille ABO₃. Les résultats permettent également de confirmer que les charges effectives dans la phase Rhomboédrique sont inférieures à celles de la phase paraélectrique, ce qui est une autre tendance observée dans de nombreux matériaux ferroélectriques.

III.1.3.5 Propriétés diélectriques

Le tenseur diélectrique est un concept macroscopique, lié directement à la susceptibilité diélectrique et décrit globalement les influences du champ électrique macroscopique dans un milieu polarisable. Il apparaît donc comme une grandeur fondamentale qui caractérise un milieu.

Tableau.III.1.7 : Permittivité des différentes phases.

<i>Structure</i>	ϵ_{ij}	<i>Nos calculs</i>	<i>Exp</i> [1]	<i>Autres</i> [1]
<i>Cubique</i>	$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{zz}$	5.54	5.40	6.66
<i>Tétragonal</i>	$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$	5.57	5.19	6.47
	ϵ_{zz}	5.5	5.05	5.74
<i>Rhomboédrique</i>	$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$	5.51		6.16
	ϵ_{zz}	5.52		5.69

Dans les deux phases ferroélectriques, le tenseur diélectrique ne se réduit plus à une seule valeur. L'axe z est pris le long de la direction ferroélectrique. Les valeurs propres du tenseur diélectrique sont reportées dans le tableau III.1.7, mettent en évidence une anisotropie de permittivité pour les structures ferroélectriques. Une explication peut être suggérée pour décrire l'évolution de la réponse diélectrique de BaTiO₃. L'origine essentielle de la polarisation,

sont les électrons des bandes O-2p. Ces bandes sont principalement composées d'orbitales O-2p partiellement hybridées avec des orbitales Ti-3d. Dans la phase cubique, toutes les distances Ti-O sont équivalentes et les électrons O-2p sont largement délocalisés. Dans les phases ferroélectriques, l'atome de Ti est déplacé par rapport à sa position centro-symétrie ; et il a été montré que l'hybridation des orbitales O-2p_Ti-3d est modifiée. L'asymétrie brise légèrement certaines liaisons, les électrons O-2p sont plus localisés, ce qui a été bien démontré pour les charges effectives de Bohr. Cela devrait expliquer la naissance de la polarisation.

III.1.3.6 Propriétés piézoélectriques

La piézoélectricité est la charge électrique qui s'accumule dans la structure du solide. L'effet piézoélectrique direct est la capacité à se polariser sous l'action d'une contrainte, et l'effet inverse c'est de se déformer sous l'influence d'un champ électrique. Les coefficients d_{ij} qui forment un tenseur d'ordre trois représentent les secondes dérivées de l'énergie par rapport aux perturbations d'un champ électrique et d'une déformation.

a. Constante piézoélectrique de charge d_{ij}

Les constantes piézoélectriques d_{ij} relient la variation de polarisation à champ électrique constant, aux déformations subies par le solide. Elle indique la charge produite par une force ou la déformation produite par un potentiel donné.

$$\text{Effet direct (à champ constant)} \quad d_{ij} = \frac{\text{densité de charge suivant l'axe } i}{\text{contrainte suivant l'axe } j} \text{ (C/N)}$$

$$\text{Effet inverse (à effort constant)} \quad d_{ji} = \frac{\text{déformation relative suivant l'axe } j}{\text{champ électrique suivant l'axe } i} \text{ (m/V)}$$

b. Constante piézoélectrique de tension g_{ij}

Elle indique le gradient de potentiel causé par un effort donné ou réciproquement, la contrainte produite par une densité de charge donnée.

$$\text{Effet direct (à induction constante)} \quad g_{ij} = \frac{\text{champ électrique suivant l'axe } i}{\text{contrainte suivant l'axe } j} \text{ (mV/N)}$$

$$\text{Effet inverse (à effort constant)} \quad g_{ji} = \frac{\text{déformation relative suivant l'axe } j}{\text{densité de charge suivant l'axe } i} \text{ (m}^2\text{/C)}$$

Les résultats de calcul et des valeurs expérimentales sont rapportés dans le tableau III.1.8.

Tableau.III.1.8 : Constantes piézoélectriques pour les différentes phases.

<i>Structure</i>	d_{ij} (pc/N)	<i>Nos calculs</i>	<i>Exp</i> [14]	g_{ij} (m ² /C)	<i>Nos calculs</i>
<i>Tétragonal</i>	d_{15}	6		g_{15}	0.063
	d_{31}	-48.1	-79	g_{31}	-0.028
	d_{33}	212.5	191	g_{33}	0.124
<i>Rhomboédrique</i>	d_{11}	142.4		g_{11}	1.495
	d_{15}	431.9		g_{15}	4.535
	d_{26}	-284.8		g_{26}	-0.286
	d_{31}	86.4		g_{31}	0.083
	d_{33}	117.1		g_{33}	0.113

La nature de l'effet piézoélectrique est étroitement liée à l'apparition de moments dipolaires électriques dans le BaTiO₃, d'où la structure cubique ne présente aucun effet piézoélectrique. Ces moments dipolaires sont induits par l'ion de site B de réseau cristallin qui est le Ti avec un environnement de charge asymétrique pour les structures ferroélectriques.

Les résultats ont ressorti une réponse piézoélectrique longitudinale d_{33} importante qui coïncide avec l'axe de polarisation dans la structure tétragonal. En revanche dans la phase rhomboédrique le coefficient longitudinale, d_{33} , diminuent, tandis que les autres coefficients piézoélectriques augmentent. Ces coefficients sont dans une direction qui ne coïncide pas avec l'axe de polarisation. Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer la réponse piézoélectrique le long de certains axes [1,8], la rotation de polarisation induite et/ou la transformation de phase, et l'anisotropie cristalline [15,16].

III.1.3.7 Propriétés élastiques

Les propriétés élastiques dépendent dans une large mesure de leur état de contrainte et des déformations locales ou globales du réseau cristallin. En effet, toute déformation entraîne une modification des positions relatives des atomes les uns par rapport aux autres. Il s'ensuit alors une modification des propriétés. 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 de liaison 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.

La matrice des constantes élastiques pour un système sans symétrie particulière s'écrit simplement,

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix}$$

Suivant la symétrie du cristal, certaines constantes élastiques sont nulles. Il est clair qu'un des critères pour valider les méthodes de calcul sera de vérifier que les constantes nulles en théorie le sont aussi numériquement. Dans le Tableau III.1.9 sont reportés pour chaque système cristallin les valeurs prédites par nos calculs et celle d'autres travaux. Les résultats montrent que :

- Les conditions de stabilité mécanique (les critères de Born) sont obtenues en imposant que les valeurs propres de la matrice C soient positives.
- Les conditions de stabilité mécanique pour une structure cubique [17,18] sont toutes satisfaites $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11} - C_{12} > 0$ et $C_{11} + 2C_{12} > 0$, le matériau est donc mécaniquement stable.
- Les conditions de stabilité mécanique pour une structure tétragonal [18] sont toutes satisfaites $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11} + C_{12} + C_{33} > 0$ et $(C_{11} - C_{12}) \cdot (C_{33} - 2C_{13}) > 0$. Dans cette phase, la maille s'est allongée le long de l'axe c . Par conséquent, C_{33} est beaucoup plus affirmé. On trouve aussi que C_{11} est plus important que C_{33} , ce qui implique une résistance à la compressibilité le long de l'axe x (y) plus importante que celle le long de l'axe z . Le coefficient C_{44} est relativement invariant dans les deux phases cubique et tétragonal, ce qui indique que le cisaillement le long des plans (100) ne dépend pas de la phase.
- Les conditions de stabilité mécanique pour une structure Rhomboédrique [19] sont toutes satisfaites $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{11} + C_{12} > 0$, $C_{33} > 0$, $C_{44} > 0$, $(C_{11} + C_{12}) C_{33} > 2C_{13}^2$ et $(C_{11} - C_{12})C_{44} > 2 C_{14}^2$. Dans cette phase, C_{33} est beaucoup plus grand que C_{11} . Cela indique que l'axe (c) est le moins compressible et les liaisons atomiques le long des plans (001) entre plus proches voisins sont plus fortes que celles le long des plans (100) et (010). Le coefficient C_{44} est inférieur à C_{66} indiquant que le cisaillement le long du plan (100) est plus facile par rapport au cisaillement le long des plans (001).
- Pour les trois structures ; la valeur relativement élevée de C_{11} indique que le matériau résiste bien à une compression sous l'action de contrainte uni-axiale suivant les trois

directions x, y et z. On remarque aussi que les constantes de compression C_{11} et C_{33} sont plus importantes que ceux du cisaillement C_{44} et C_{66} .

Toutefois, nous tenant à mentionner que les calculs théoriques ont tendance à fournir des résultats qui dévient considérablement des données expérimentales (Tableau III.1.9). 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 etc...).

Tableau III.1.9 : Constantes élastiques C_{ij} de BaTiO₃ en (GPa).

Structure	C_{ij} (GPa)	Nos calculs	Exp [19]	Autres [19,20]
<i>Cubique</i>	C_{11}	355.60	255	305
	C_{12}	136.69	82	106
	C_{44}	152.17	108	128
<i>Tétragonal</i>	C_{11}	360.51	275	300
	C_{12}	138.16	179	109
	C_{13}	136.38	152	90
	C_{33}	350.95	165	149
	C_{44}	152.03	54.4	124
	C_{66}	153.23	113	128
<i>Rhomboédrique</i>	C_{11}	401.34		381
	C_{12}	123.66		119
	C_{13}	108.53		109
	C_{15}	19.70		9
	C_{33}	412.03		377
	C_{44}	124.13		122
	C_{66}	138.84		131

a. Modules élastiques du matériau

Les modules de compressibilité (rigidité) B et de cisaillement G ont été calculés à partir des constants élastiques C_{ij} , dans les trois approximations Voigt [21], Reuss [22], et Hill [23].

a.1. Module de compressibilité B , traduit le changement de volume à forme constante. Dans l'hypothèse de Hill, le module B est forcément compris entre les deux modules, celui de Voigt et celui de Reuss ; tel que : $B = \frac{1}{2}(B_V + B_R)$ (III.1)

Tableau III.1.10 : Module de compressibilité dans l'approche de Voigt et Reuss :

Module	Expressions générales
B_R	$B_R = \frac{1}{(S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23})}$
B_V	$B_V = \frac{(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})}{9}$

S_{ij} : Sont les composantes du tenseur des complaisances élastiques, ou tenseur de souplesse tel que $S = C^{-1}$ qui est l'inverse du tenseur de raideur C_{ij} .

a.2. Module de cisaillement G , traduit le changement de forme à volume constante. Cette quantité ne peut être calculée directement à partir des C_{ij} , mais elle peut être obtenue à partir des deux valeurs limite G_R (limite inférieure) et G_V (limites supérieure). Hill a prouvé que le module G_H peut être la moyenne des deux limites : $G_H = \frac{1}{2}(G_V + G_R)$ (III.2)

Tableau III.1.11 : Module de cisaillement dans l'approche de Voigt et Reuss

Module	Expressions générales
G_R	$G_R = \frac{1}{4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{13} + S_{23}) + 4(S_{44} + S_{55} + S_{66})}$
G_V	$G_V = \frac{(C_{11} + C_{22} + C_{33}) - (C_{12} + C_{13} + C_{23})}{15} + \frac{C_{44} + C_{55} + C_{66}}{5}$

Le rapport entre le module de compressibilité et le module de cisaillement, B/G , est considéré comme un indicateur de la ductilité et de la fragilité ; Pugh [24], a proposé la relation empirique ($B/G = 1.75$) ; Si ($B/G > 1.75$), le matériau est ductile, autrement, il est fragile.

a.3. Module de Young E, (module d'élasticité) traduit la rigidité d'un matériau, c'est-à-dire la propriété d'un matériau à se déformer de façon élastique réversible sous l'action d'une contrainte, sa formule est donnée par la relation : $E = \frac{\text{contrainte}}{\text{déformation}} \left(\frac{N}{m}\right)$

La grandeur du module de Young dépend de l'intensité des liaisons atomiques. Cette quantité est liée au module de compressibilité B et au module de cisaillement G_H par l'équation suivante : $E = \frac{9BG_H}{3B+G_H}$ (III.3)

a.4. Coefficient de poisson ν , caractérise le rétrécissement suivant l'axe perpendiculaire à la direction de la contrainte, Cette quantité est liée au module de compressibilité B et au module de cisaillement G_H par l'équation suivante : $\nu = \frac{3B-2G_H}{2(3B+G_H)}$ (III.4)

Les valeurs obtenues des modules élastiques du matériau pérovskite BaTiO₃ sont rapportées dans les tableaux qui suivent.

Tableau III.1.12 : Module de compressibilité B, module de cisaillement G_H , et le rapport B/G.

Structure	B(GPa)			G_H		B/G
	Nos calculs	Exp	Autres	Nos calculs	Autres	
<i>Cubique</i>	154.21	135-162[26]	169,175[29]	160.91		0.95
<i>Tétragonal</i>	137.7	125-141[27]	62, 210, 239[28]	129.35		1.06
<i>Rhomboédrique</i>	210.69		202 [20]	219.09	128[26]	0.96

Tableau III.1.13 : Module de Young E (en GPa), coefficient de Poisson ν .

Structure	E		ν	
	Nos calculs	Autres	Nos calculs	Autres
<i>Cubique</i>	358.157		0.1129	
<i>Tétragonal</i>	295.51		0.14	
<i>Rhomboédrique</i>	334.27	317[26]	0.2355	0.24[26]

À partir ces résultats, on tire les constatations suivantes :

- le module de Young E et le module de cisaillement G du BaTiO₃ prennent des valeurs largement grandes, donc BaTiO₃ est résistant à la traction (rigide) et au cisaillement. On peut remarquer aussi sur le tableau III.1.13 que la petite valeur de ν nous indique la stabilité mécanique de cet pérovskite.
- On remarque aussi que B et G sont inférieurs dans la phase tétragonal à ceux des phases cubique et rhomboédrique ce qui indique que BaTiO₃ est moins résistant à la déformation plastique et à la fracture dans la température ambiante.
- Le coefficient de Poisson fournit l'information sur les caractéristiques des forces de liaison. Il a été prouvé que $\nu = 0.25$ est la limite inférieure pour les forces centrales dans les solides et 0,5 est la limite supérieure [25]. Les valeurs de ν indiquent que les forces interatomiques sont des forces non centrales, ainsi une forte dominance du caractère covalent dans les liaisons.
- La résistance d'un matériau aux dommages causés par des forces de cisaillement et de compression (ou bien sa ductilité) est déterminée par le rapport B/G . La valeur du rapport B/G est inférieure à 1.75 pour le pérovskite BaTiO₃, d'après la suggestion de Pugh [24], le matériau est classés comme matériau fragile.

III.1.4 Conclusion

Dans cette partie, nous avons proposé une vue d'ensemble des propriétés à l'état fondamental du titanate de baryum. Tout d'abord, nous avons rapporté les paramètres structurels optimisés associés à ses trois phases. Ensuite, nous avons discuté de ses propriétés électroniques.

BaTiO₃ a été identifié comme un matériau relativement ionique qui présente cependant certaines caractéristiques covalentes, bien résumées par les interactions entre les orbitales O-2p et Ti-3d. Nous tenons à souligner que le caractère mixte ionique-covalent de la liaison, est une caractéristique essentielle de la famille des composés pérovskite ABO₃.

Une caractéristique surprenante a été évoquée en termes de transferts de charges, pour BaTiO₃, concernant non seulement Ti et O mais aussi les orbitales Ba. Les charges effectives de Bohr ont été utilisées pour estimer la polarisation spontanée dans les phases ferroélectriques de BaTiO₃. En effet la théorie de la perturbation fonctionnelle de la densité (DFPT) appliqué à ce system, montre que Les hybridations restreintes aux états occupés génèrent cependant des

contributions anormales compensatrices et des changements dynamiques d'hybridation entre les orbitales O-2p et Ti-3d. Les paramètres élastiques des trois phases montrent qui sont des structures stables qui caractérisent un matériau fragile. Enfin, nous avons constaté la capacité des calculs DFT-LDA à reproduire l'instabilité ferroélectrique de BaTiO₃.

III.2.1 Matériau $K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$

Les préoccupations en matière de santé, de sécurité et d'environnement appellent au remplacement du plomb à la pointe de la technologie par des éléments non toxiques. Le Titanate de potassium de bismuth $K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ (BKT) est une pérovskite ferroélectrique sans plomb prototypique avec des cations de sites A mixtes, qui dispose des propriétés diélectrique et piézoélectrique surprenantes. Il se cristallise à température ambiante, dans une structure tétragonale, classée 123 dans le tableau international de la cristallographie. Pour les hautes températures il se présente par la structure cubique classé 221 dans le tableau de la cristallographie.

Tableau. III.2.1 : Structures étudiées du BKT et leur groupe d'espace

Structure	Groupe d'espace
<i>Cubique</i>	$Pm\bar{3}m$
<i>Tétragonal</i>	$P4mm$

III.2.2 Détails de calcul

Les méthodes qui conservent l'efficacité de calcul de la DFT standard, et améliorent les propriétés électroniques sont potentiellement d'un grand intérêt. À cet égard, Tran et Blaha [31] ont développé une fonctionnelle semi-locale basée sur une modification de la fonctionnelle de Becke-Johnson [30]. Il ne s'agit pas d'une fonctionnelle hybride, et donc des échelles comme la DFT standard. Ils ont montré que cette fonction donne des gaps énergétiques très améliorés pour une variété d'isolants, y compris les semi-conducteurs, les oxydes et les solides de gaz rares [35]. Les calculs des propriétés optiques ont également montré une bien meilleure concordance avec les données expérimentales. Ici, nous présentons notre contribution à ces systèmes d'accentuation fonctionnels et nous discutons également plus en détail les résultats obtenus pour le matériau pérovskite $Bi_{0,5}K_{0,5}TiO_3$.

Nos calculs ont été effectués à l'aide du code Wien2K [32]. Ce code est une implémentation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW). Le potentiel d'échange et de corrélation est calculé par l'approximation du gradient généralisé GGA-WC de Wu et Cohen [33]. Cependant, pour le calcul des propriétés électroniques, nous avons également utilisé l'approche de Tran et Blaha (mBJ) [34]. L'idée derrière l'emploi des méthodes GGA-WC et mBJ+GGA est que la première fournit une meilleure prédiction de

l'équilibre volumique et détermine le potentiel d'échange et de corrélation et la seconde calcule les gaps énergétiques avec une précision améliorés.

Dans la méthode FP-LAPW, l'espace est divisé en sphères Muffin-Tin (MT) qui ne se chevauchent pas et en région interstitielle. Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés en harmoniques sphériques autour des sites atomiques et en série de Fourier dans la région interstitielle. Dans ce travail les ondes planes sont limitées à $R \times K_{\max}$ égale à 7 (ou R est le plus petit rayon des sphères MT et K_{\max} est le maximum du vecteur d'onde K). Pour l'intégration on a utilisé une maille de $10 \times 10 \times 8$ points-k dans la première zone de Brillouin. Les valeurs des rayons des sphères muffin-tin sont 2, 2, 1.8 et 1.5 Bohr pour Bi, K, Ti et O, respectivement de la phase cubique. Et 1.9, 1.9, 1.9 et 1.4 pour Bi, K, Ti et O, respectivement de la phase tétragonal. Dans le composé $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ on a choisi les électrons de valence comme suit.

Tableau. III.2.2 : Configuration électronique des éléments utilisés

Éléments	Électrons de valence
K	$4s^1$
Bi	$5d^{10} 6s^2 6p^3$
Ti	$3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$
O	$2s^2 2p^4$

III.2.3 Résultats et discussion

III.2.3.1 Propriétés structurales

La cellule unitaire BKT cubique et tétragonal initiale est obtenue à partir des données expérimentales sur les paramètres structuraux [36,37] avec un nombre d'atome par maille 10 et 15 pour le tétragonal et cubique, respectivement. Dans cette étude, nous avons pris une cellule conventionnelle avec 20 atomes pour le tétragonal et 25 atomes pour la phase cubique. Différentes configurations Bi/K dans une supercell ont été évaluées par des calculs DFT. Aucune de ces configurations n'a été identifiée comme particulièrement favorable de ce fait on constate que les atomes de K et de Bi n'ont pas de sites préférentiels, ce qui indique que le matériau forme une solution solide.

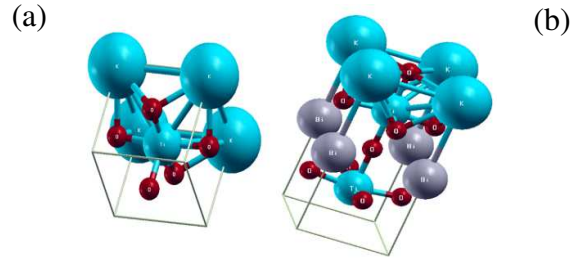


Figure III.7 : (a) Cellule unitaire BKT tétragonal. (b) Système cellule (112) de BKT Tétragonal

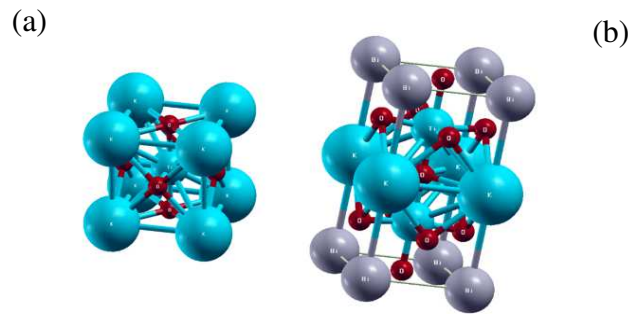


Figure III.8 : (a) Cellule unitaire BKT Cubique. (b) Système cellule (112) de BKT Cubique

L'énergie totale a été calculée en fonction du volume dans le but de déterminer, à l'équilibre, les propriétés structurales. L'optimisation s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction de volume pour la phase cubique. Tandis que la phase tétragonal l'optimisation s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction de deux variables «c/a» et «V».

Les courbes obtenue ont été ajustées par l'équation d'état de Birch-Murnaghan[38].

$$E(V) = E_0 + \left(\frac{9}{16}\right) \left(\frac{B}{14703.6}\right) V_0 \left[\left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right)^3 B' + \left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right)^2 \left(6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right) \right] \quad (\text{III.5})$$

Ou B : est le module de compressibilité ; B' : la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression; V : Volume de la maille; E : énergie totale et E_0 et V_0 l'énergie et le volume d'équilibre. Le module de compressibilité B est déterminé par la courbure de la fonction (V) au minimum V_0 tel que $B_0 = V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)$ (III.6)

La dérivée du module de compression B' est déterminée à partir de l'équation suivante :

$$B' = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_{P=0} \quad (\text{III.7})$$

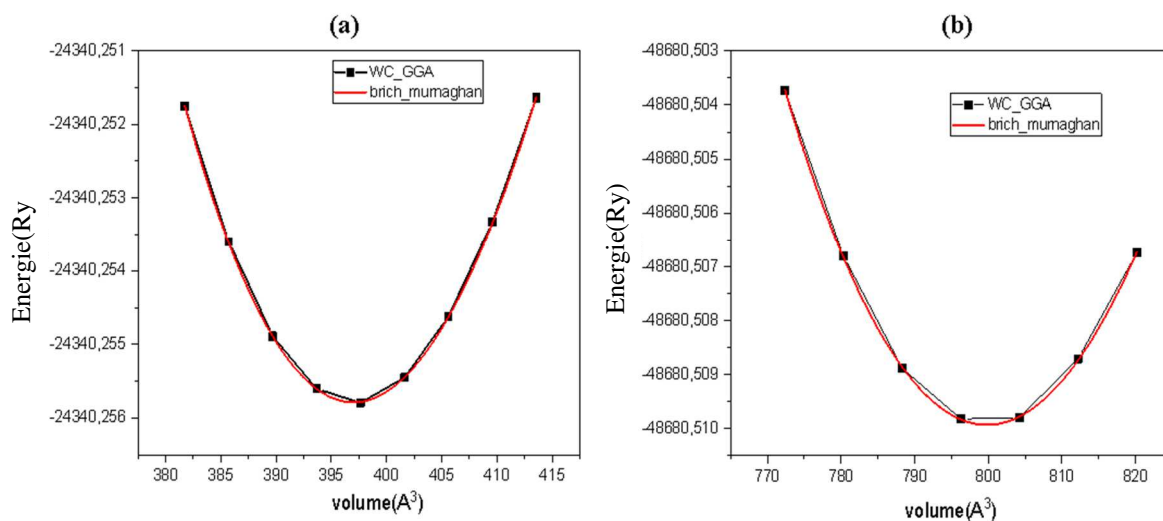


Figure III.9 : Variations de l'énergie totale en fonction du volume du BKT avec l'approximation WC-GGA.

(a) phase cubique ; (b) phase tétragonale

Le paramètre de cellule calculé avec WC-GGA pour les constantes du réseau à l'équilibre, et les valeurs expérimentales sont rassemblés dans le Tableau. III.2.3. Les valeurs obtenues sont très proches de celles expérimentales avec une sous-estimation d'ordre 0.7% pour BKT cubique ; et avec une erreur de 0.6% et 2,8% pour les deux paramètres de la phase BKT tétragonale.

Tableau. III.2.3 Paramètres de réseau expérimentaux et calculés.

Phase		Exp	Travail Présent
			Wien2K (WC-GGA)
Cubique	a (Å)	3.95 [36]	3.92
	c (Å)	3.96 [37]	3,84

III.2.3.2 Propriétés électroniques

a. Structures de bandes

Le comportement global des structures de bandes calculées en utilisant ces deux fonctionnels d'échanges et de corrélation WC-GGA et TB-mBJ est similaire, excepte les valeurs de gaps, qui sont plus considérable dans TB-mBJ. On remarque que l'approximation mBJ se rapproche au résultat expérimental en ce qui concerne la largeur du gap.

La structure de bandes du composé BKT pour les deux phases cubique et tétragonal le long des lignes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin à l'aide des deux approximations WC-GGA et TB-mBJ Sont représentés sur les Figures III.10, 11.

Les structures des bandes calculées indiquent que le haut de la bande de valence (VB) est situé au point X et le bas de la bande de conduction (CB) est situé au point Γ pour BKT (cubique). Et le haut de la bande de valence (VB) est situé entre A et M et le bas de la bande de conduction (CB) est situé entre Γ et Z pour BKT (tétragonal), ce qui nous donne un gap indirect, Sa valeur énergétique a été calculée à l'aide des deux approximations la WC-GGA et TB-mBJ, elle vaut respectivement 1.95 eV et 2.83eV pour BKT (cubique) et 1.54 eV et 2.41eV pour BKT (tétragonal). Ces valeurs sont supérieures à celles calculées dans les travaux antérieurs [40] mais très proches de celle de l'expérience qui est d'environ 3.31eV[39]. Ce résultat est dû à l'utilisation de l'approximation TB-mBJ, qui provoque un déplacement rigide de bandes de conduction vers une énergie supérieure avec de petites différences dans la dispersion de certaines régions de la zone de Brillouin.

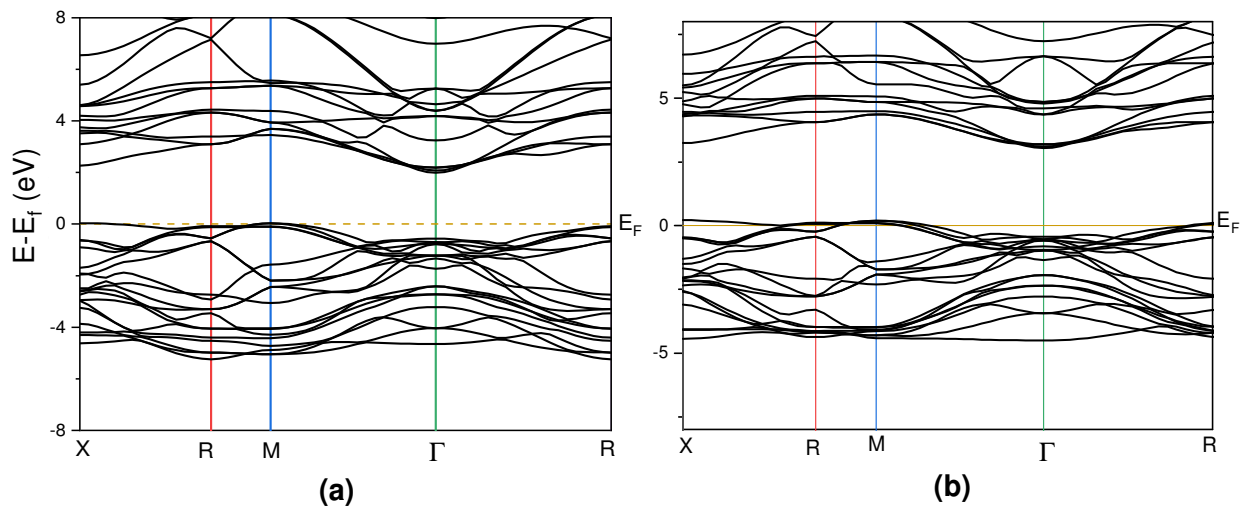


Figure III.10 : Structure de bande du BKT cubique, (a) WC-GGA, (b) TB-mBJ

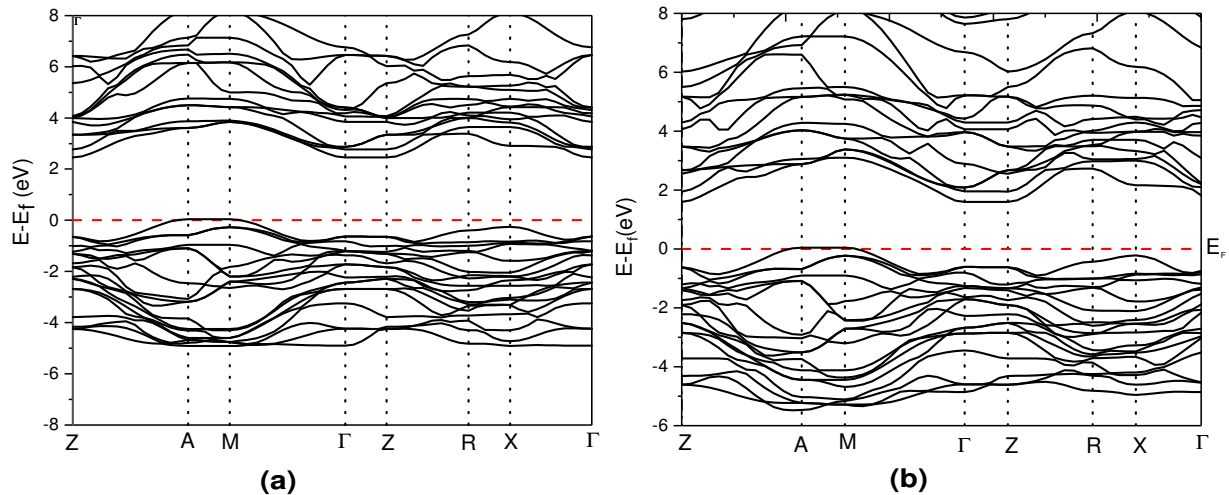


Figure III.11 : Structure de bande du BKT tétragonal ; (a) TB-mBJ, (b) WC-GGA

Les résultats révèlent le comportement semi-conducteur avec un gap indirect (X- Γ) pour le BKT cubique et (M- Γ) pour le BKT tétragonal ; ce dernier calculées par l'approximation TB-mBJ possèdent un gap direct (Γ - Γ) de valeur 3.09(eV) qui s'approche de la valeur l'expérimental 3.31 (eV) avec une erreur d'environ 6.6 % à température ambiante[39]. Les résultats sont regroupés dans le tableau. III.2.4 comparés avec les calculs théoriques disponibles.

Tableau. III.2.4 : Largeur de la bande interdite expérimental et théoriques pour BKT

Phase	Méthode		Autre calcul	Exp
	WC-GGA	TB-mBJ	VASP (PBE-GGA)	
Cubique	1.95 (X- Γ)	2.83 (X- Γ)		
	2.23 (x-x)	3.03 (x-x)		
Tétragonal	1.54 (M- Γ)	2.41 (M- Γ)	2.1 [39]	3.31 [39]
	2.2 (Γ - Γ)	3.09 (Γ - Γ)		

b. Densités d'états total et partiels

Les calculs des densités d'états totales et partielles de composé BKT (cubique et tétragonal) sont réalisés en utilisant les paramètres de maille optimisé lors des calculs des propriétés structurales à l'aide des approximations WC-GGA et TB-mBJ ; et a première vue on constate que les états partielles dans la WC-GGA est plus dense que celle de la TB-mBJ. Les résultats, sont représentées dans les figures (III.12,13,14,15).

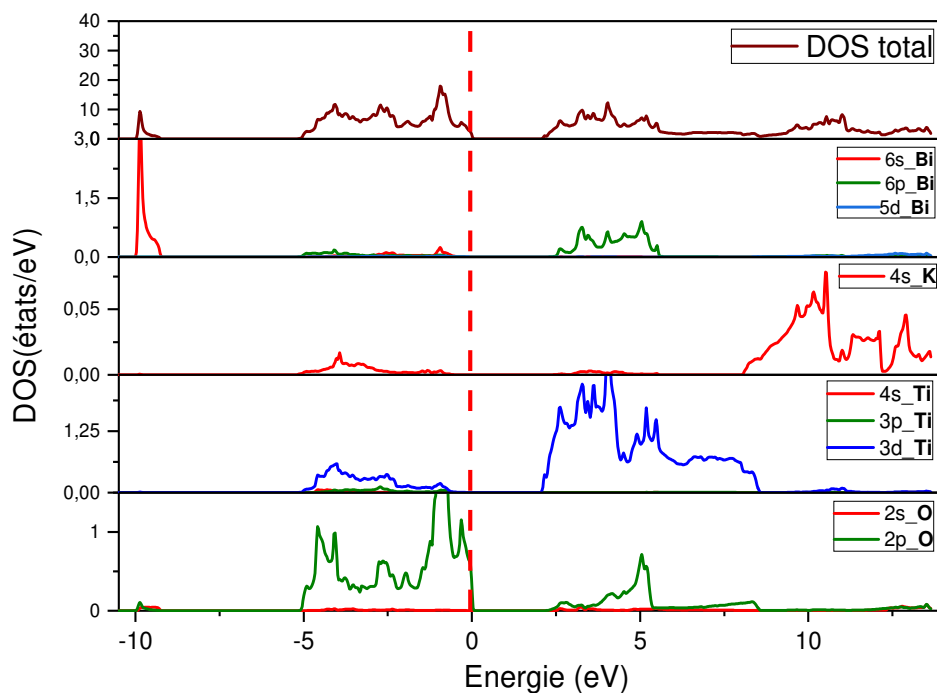


Figure III.12 : Densité d'états total et partiel de BKT cubique ; WC-GGA

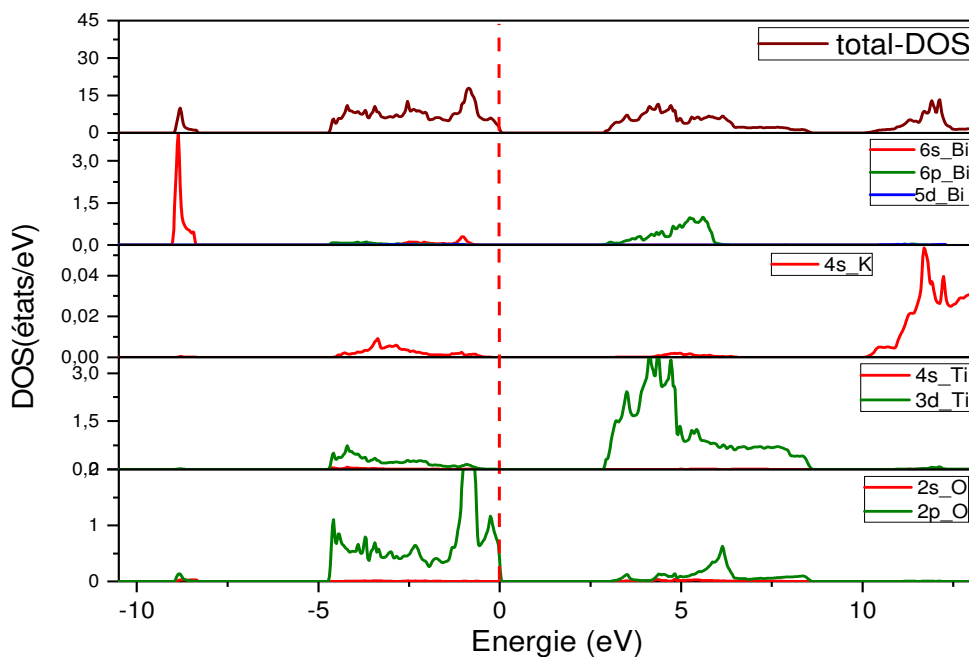


Figure III.13 : Densités d'état total et partiel de BKT cubique ; TB-mBJ

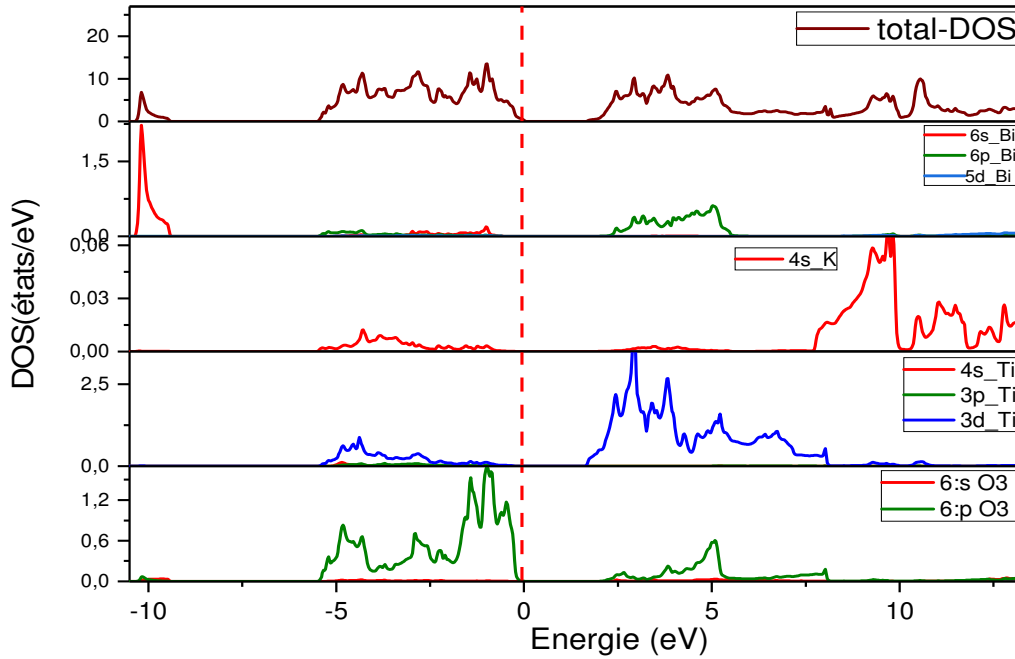


Figure III.14 : Densité d'état total et partiel de BKT tétragonal ; WC-GGA

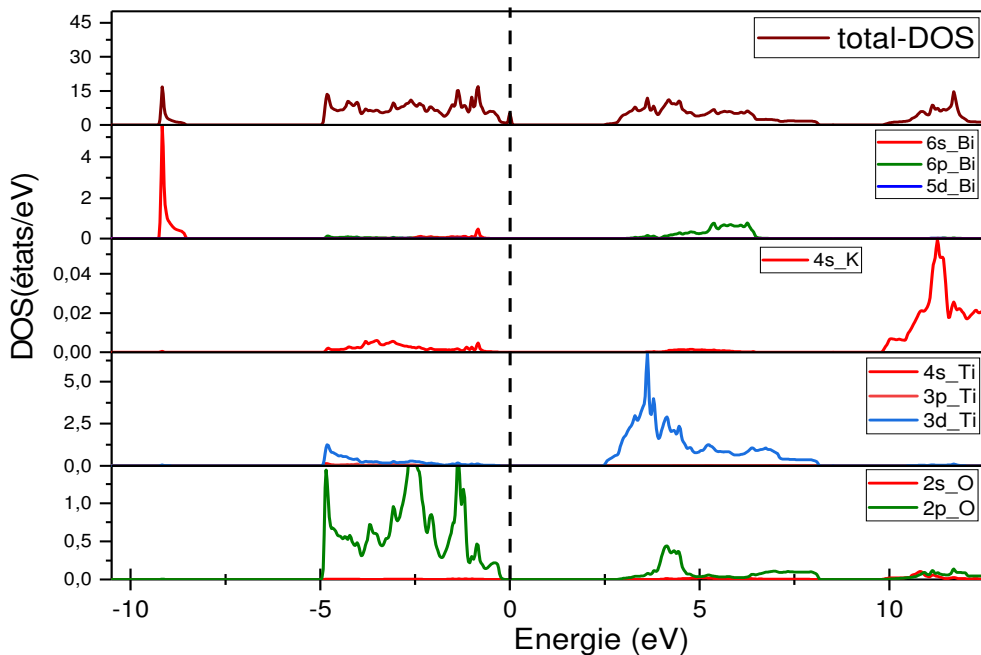


Figure III.15 : Densité d'états total et partiel de BKT tétragonal ; TB-mBJ

En analysant la densité de l'état total et partiel de BKT pour les deux phases tétragonal et cubique, on peut remarquer que les états de valences sont divisés en trois régions. La première qui se situe dans l'intervalle $[-10, -7.5]$ eV ; ou les états Bi-s sont localisés. La deuxième région dans la bande de valence, l'intervalle $[-5.5, -2]$ eV, est composée par les états de Ti-3d et de O-

2p, avec une faible contribution des états de de K-4s, ces états sont responsables de la liaison covalente entre Ti et O. La troisième région de l'intervalle $[-2, 0]$ eV de la bande de valence, au voisinage de niveau de fermi, est composé par les états de K-4s avec les états de O-2p ces états sont responsables de la forte liaison ionique entre K et O.

Les bandes de conduction sont divisés en deux régions principales ; la première région de l'intervalle $[2, 8]$ eV est constitué essentiellement des états Ti-3d et partiellement mélangés à des états du O-2p et les états de Bi-6p qui indique les interactions entre les deux atomes Bi et O, ou il y a transfert de charge. La deuxième région de l'intervalle $[8, 12.5]$ eV est formée essentiellement des états de K-4s.

c. Densité de charge électronique

La densité de charge fournit les informations sur le transfert de charges et par conséquent sur la nature ionique ou covalente des liaisons. Ainsi, pour étudier la nature du caractère des liaisons de composé BKT, nous avons calculé la densité des charges totale sous forme de contour iso-énergétique en utilisant les approximations WC-GGA, et TB-mBJ. La figure III.16 montre des ressemblances entre les résultats obtenus par les deux approximations pour les deux phases cubique et tétragonale, avec une légère atomisation des contours pour l'approximation TB-mBJ.

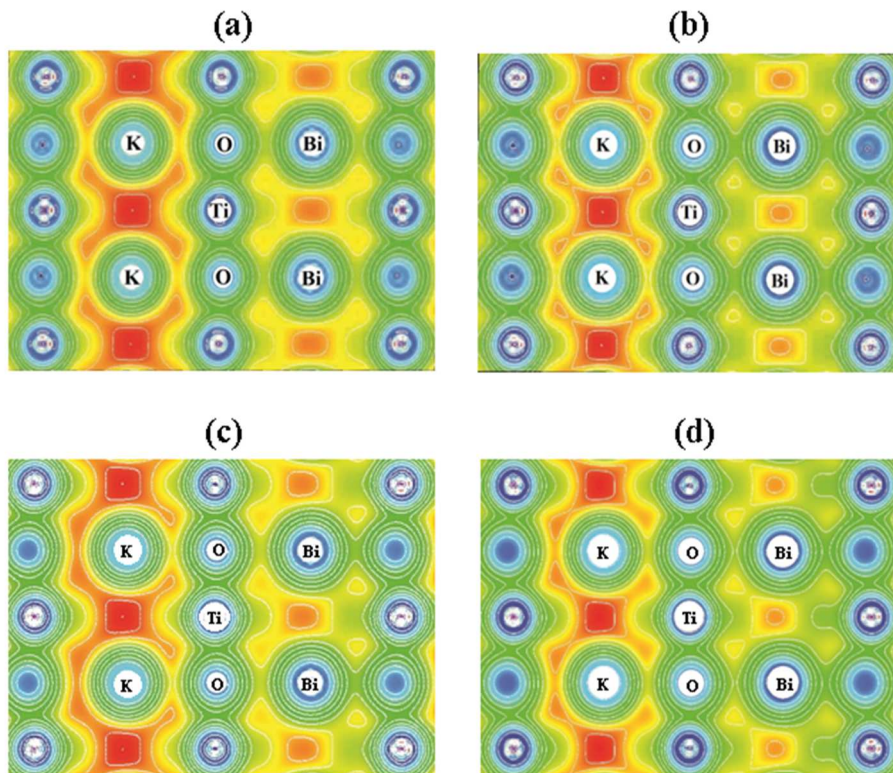


Figure III.16 : Densités de charge du BKT ; Cubique (a) WC-GGA ;(b) TB-mBJ. Et Tétragonal (c) WC-GGA ;(d) TB-mBJ.

Il est évident qu'il existe une hybridation entre l'atome O avec l'atome Ti, et ainsi le transfert de charge indiquant le caractère covalent prononcé de la liaison chimiques Ti-O. Cependant, la répartition quasi sphérique des électrons autour l'atome K confirme le caractère plus ionique de la liaison entre les deux atomes K-O, les contours autour l'atome Bi présent un double caractère mais le caractère ionique des liaisons Bi-O est dominant. Et c'est ce qui est démontré avec l'analyse de DOS.

III.2.3.3 Propriétés optiques

a. Fonction diélectrique

La fonction diélectrique d'un matériau 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 : $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ (III.8)

En général les résultats de l'évolution de la fonction diélectrique (parties réelles et imaginaires) de composé BKT tétragonal par les deux approches GGA-WC et TB-mBJ sont similaires, et ils ont presque les mêmes points critiques avec un léger décalage par rapport à la méthode TB-mBJ. Par contre la phase cubique ne possède pas les mêmes points critiques. Mais, malheureusement, à notre connaissance il n'existe pas encore de valeurs expérimentales avec lesquelles on peut comparer. La figure III.17, montre les parties réelles $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaires $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon incident, selon la direction du cristal a (xx) pour la structure cubique ; La figure III.18 montre les parties réelles $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaires $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique le long des deux directions du cristal a (xx) et c (zz) ; et dans le Tableau. III.2.5 on trouve les constantes diélectriques statiques du composé BKT dans la phase cubique et tétragonal.

L'analyse de la partie imaginaire de la fonction diélectrique, Figures III.17,18 ; montre que la fonction diélectrique est presque nul dans intervalle [0eV, 2.92eV] et [0eV, 2.52eV], pour le BKT cubique, et tétragonal respectivement ; ces points 2.92 eV et 2.52 eV représentent l'énergie entre (X^v-X^c) et ($\Gamma^v-\Gamma^c$) qui donne le seuil des transitions optiques direct entre la plus haute bande de valence et la plus basse bande de conduction. Au-delà de ces points, la courbe croit rapidement jusqu'à 5.21 eV et 4.96 eV (pic principale) pour le BKT cubique, et tétragonal respectivement pour descendre jusqu'à atteindre une valeur minimal (presque nul) pour une énergie de 10.81 eV pour les deux composés.

a.1. Phase cubique

On peut remarquer cinq pics majeures notés A à (5,1eV), B à (5,9eV), C à (6,73eV), D à (7,41 eV) et E à (12,17eV). On peut les associer aux transitions électroniques suivantes dans la direction (xx) : le pique A et le pique B correspondent aux transitions entre les états O-2p (BV) et les états Ti-3d (BC), les deux pics suivants C et D correspondent aux transitions entre les états O-2p (BV) et les états Bi-6p (BC) et enfin le dernier pique E est due aux transitions entre les états O-2p (BV) et les états K-4s (BC).

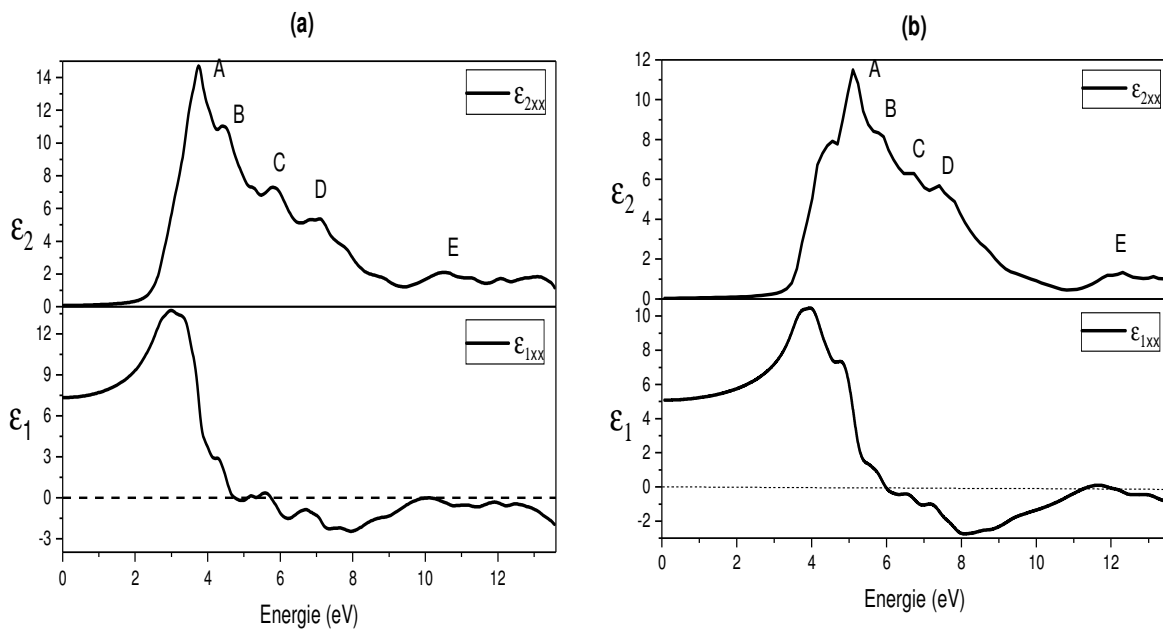


Figure III.17 : Fonction diélectrique de BKT cubique :(a) WC-GGA, (b) TB-mBJ

a.2. Phase tétragonal

On peut remarquer six pics majeures dédoublés notés A à 4.04 eV (5.07eV), B à 5.59 eV (5.76 eV), C à 6.17 eV (6.45 eV), D à 6.88 eV (7.21 eV) et E à 8.17 eV, (8.55 eV), F 12.06 eV, (12.47 eV). On peut les associer aux transitions électroniques suivantes dans les deux direction a (xx), c (zz) : le pique A et le pique B correspondent aux transitions entre les états O-2p (BV) et les états Ti-3d (BC), les deux pics suivants C et D correspondent aux transitions entre les états O-2p (BV) vers Bi-6p (BC), le pique E est due aux transitions entre les états O-2p (BV) et les états Ti-3d (BC) et enfin le point F correspondent aux transitions entre les O-2p (BV) et les états K-4s (BC). Il faut noter qu'un pique n'est pas le résultat d'un seul genre de transitions

électroniques, mais il peut être le résultat de plusieurs transitions directes et indirectes avec le même niveau énergétique.

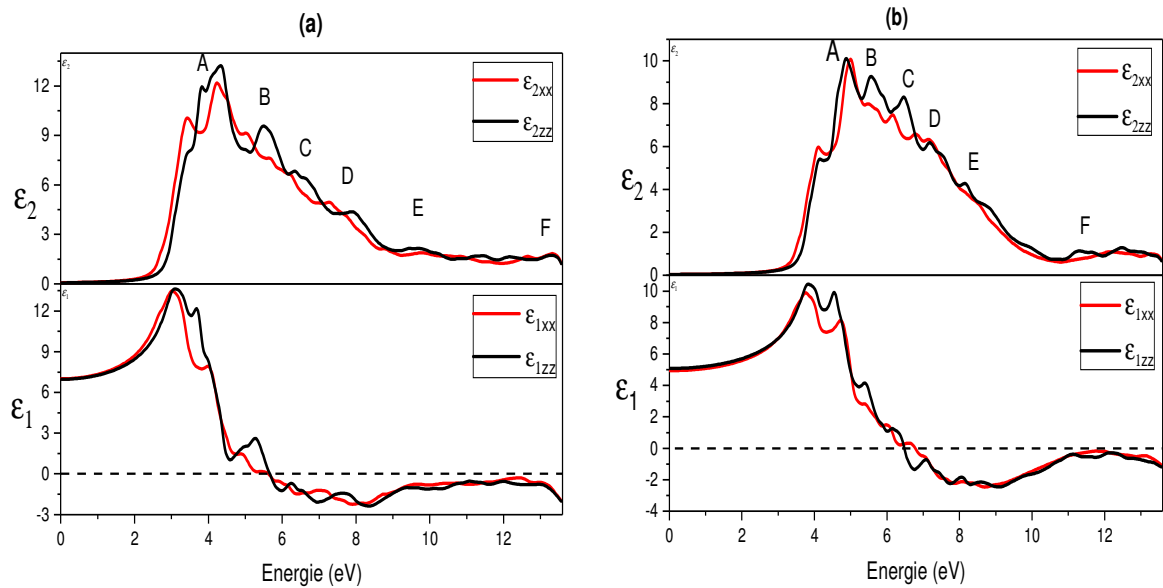


Figure III.18 : Fonction diélectrique de BKT tétragonal : a) WC-GGA, b) TB-mBJ

Tableau. III.2.5 : Constante diélectrique statique, du BKT cubique et tétragonal

Phase	méthode	ϵ_{xx}	ϵ_{zz}
<i>Tétragonal</i>	WC-GGA	6.95	6.98
	BT-mBJ	4.93	5.05
	FHI-LDA(Abinit)	6.67	6.3
<i>Cubique</i>	WC-GGA	7.34	
	BT-mBJ	5.07	

Il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière, telles que l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. Ces propriétés dues à l'interaction d'un solide avec une onde électromagnétique de fréquence variable.

b. 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 : $n = \frac{c}{v}$ (III.9)

La réfraction d'un milieu peut être décrite par une quantité complexe. Il est généralement défini par l'équation : $\underline{n} = n + jI$ (III.10)

La partie réelle n est l'indice de réfraction en incidence normale. La partie imaginaire I , est appelé le coefficient d'extinction.

Connaissant les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, on peut obtenir facilement l'indice de réfraction complexe qui représente l'interaction de la lumière avec le milieu, exprimée par les deux relations suivantes :

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega))^{1/2} \quad (\text{III.11})$$

$$I(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega))^{1/2} \quad (\text{III.12})$$

Les résultats de calculs de l'indice de réfraction à la limite statique, sont rapportés au Tableau III.2.6. Ces résultats sont situés dans l'intervalle d'énergie (5,91 à 11,49), (11,76 à 13,40)eV pour BKT cubique (partie réelle figure (III.14), et dans l'intervalle d'énergie (6,73 à 13,4)eV pour BKT tétragonal (partie réelle figure(III.15). Dans ces intervalles La partie réelle de la fonction diélectrique est négative.

Tableau. III.2.6 : Indice de réfraction n du BKT cubique et les indices de réfraction n_o et n_e pour la phase tétragonal

Phase	Résultats	$n_o(0)$	$n_e(0)$
Tétragonal	WC-GGA	2.63	2.64
	TB-mBJ	2.22	2.24
Cubique	WC-GGA	2.7	
	TB_mBJ	2.25	

Suivant le graphe de l'indice de réfraction ordinaire n_o et extraordinaire n_e en fonction de l'énergie du photon incident, le BKT tétragonal possède une biréfringence négative ($n_o - n_e < 0$) ce qui veut dire qu'il n'est pas divergeons d'ordre 0.002.

c. Coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption 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 par la relation suivante :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi I(\omega)}{\lambda} \quad (\text{III.13})$$

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

d. 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, 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 : $R(\omega) = \frac{n-1+jI}{n+1+jI}$ (III.14)

e. Fonction de perte d'énergie

La fonction de perte d'énergie des électrons est un facteur important qui décrit la perte de l'énergie d'un électron traversant dans un matériau. Elle est donné par :

$$L(\omega) = -Im\left(\frac{1}{n(\omega)}\right) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (\text{III.15})$$

Avant d'exposer les résultats, il faut juste mentionner que le calcul des propriétés optique doit se faire avec un maillage plus dense que celui utilisé pour le calcul des propriétés structurales et électroniques, alors on a utilisé un nombre de 168 points k dans la première zone de Brillouin. Les courbes de dispersion des propriétés optiques la réflectivité $R(\omega)$, l'absorption $I(\omega)$, la perte d'énergie $L(\omega)$ et les indices de réfraction $n(\omega)$ présentées dans les Figures (III.19,20) pour la phase cubique et tétragonal respectivement. On remarque un pique principale dans le graphe de $L(\omega)$ Pour la phase cubique qui se localise à 9.60 eV (11,23eV) pour l'approximation WC-GGA et TB-mBJ respectivement, Tandis que pour la phase tétragonal le pique se situe pour les deux composante xx et zz à 12,04 eV (11,90eV) et 11,49 eV (12,04eV) pour l'approximation WC-GGA et TB-mBJ respectivement.

Les seuils d'absorption calculés par les deux approches sont cités dans le Tableau. III.2.7. Ces seuils représentent la transition des électrons du maximum de la bande de valence cela est connu sous le nom du seuil d'absorption fondamentale qui sont proche du gap électronique. Le BKT cubique est absorbent à partir de la région visible green par l'approximation WC-GGA tandis

que le potentielle TB-mBJ dont la région visible violet, Pour BKT tétragonal l'absorption est située dans la région visible entre violet et bleu par WC-GGA tandis que par la TB-mBJ il est absorbé dans la région ultraviolet UV-A.

Tableau. III.2.7 : Seuils d'absorptions et longueurs d'ondes de BKT cubique et tétragonal dans l'approximation WC-GGA et TB-mBJ

Phase			seuil d'absorption (eV)	longueurs d'ondes (nm)
Cubique	WC-GGA		2.38	521
	TB-mBJ		3.19	389
Tétragonal	WC-GGA	XX	2.78	446
		ZZ	2.92	425
	TB-mBJ	XX	3.46	358
		ZZ	3.60	344

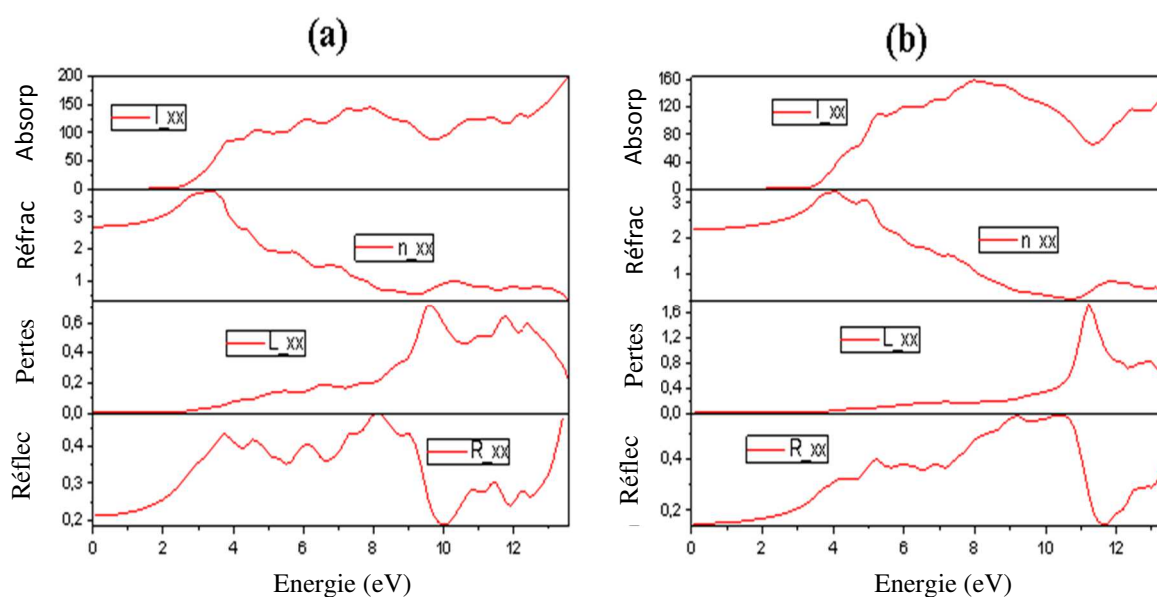


Figure III.19 : Propriétés optiques (absorption I , indice de réfraction n , perte d'énergie L et réflectivité R) en fonction de l'énergie du photon incident (eV) le long de direction cristallographique a de BKT cubique.

a) WC-GGA, b) TB-mBJ.

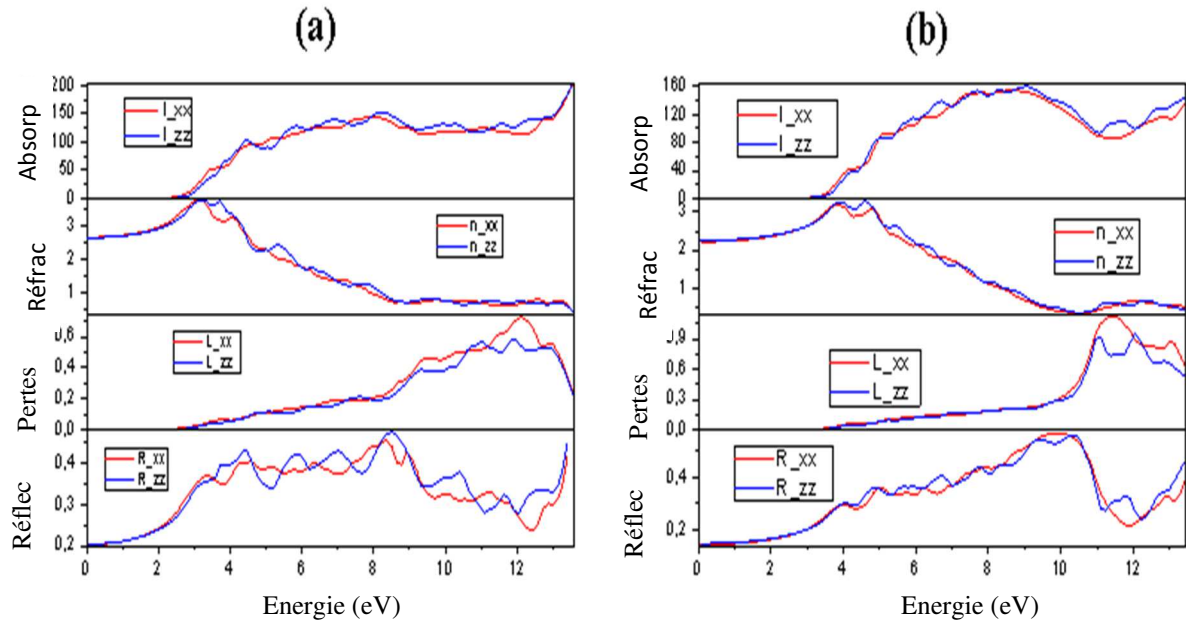


Figure III.20 : Propriétés optiques (absorption I , indice de réfraction n , perte d'énergie L et réflectivité R) en fonction de l'énergie du photon incident (eV) le long des directions cristallographiques a et c de BKT tétragonal. a) GGA-WC, b) TB-mBJ

III.2.3.4 Charges effectives de Born

Dans le Tableau. III.2.8 ; les charges effectives de Born donnent une idée supplémentaire sur les hybridations entre orbitales atomiques et la redistribution d'électrons. Les charges nominales ($(Bi_{0.5}^{+3}K_{0.5}^{+})Ti^{4+}O_3^{2-}$) serviront comme une première estimation de la charge "réelle".

Tableau. III.2.8 Charges effectives de Born pour la phase tétragonal.

Charges effectives de Born	Résultats	Le long de l'axe [001]	
		Exp[41]	Autres[41]
Z_{Bi}^*	$\begin{pmatrix} 5.72 & 0 & 0 \\ 0 & 5.72 & 0 \\ 0 & 0 & 3.92 \end{pmatrix}$	5.37	4.08
Z_K^*	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1.3 \end{pmatrix}$	1.07	1.44
Z_{Ti}^*	$\begin{pmatrix} 6.51 & 0 & 0 \\ 0 & 6.51 & 0 \\ 0 & 0 & 6.96 \end{pmatrix}$	7.42	7.53
Z_{O1}^*	$\begin{pmatrix} -2.39 & 0 & 0 \\ 0 & -5.29 & 0 \\ 0 & 0 & -2.08 \end{pmatrix}$		

Z_{O2}^*	$\begin{pmatrix} -3.02 & 0 & 0 \\ 0 & -3.02 & 0 \\ 0 & 0 & -3.72 \end{pmatrix}$		
Z_{O3}^*	$\begin{pmatrix} -1.36 & 0 & 0 \\ 0 & -1.36 & 0 \\ 0 & 0 & -7.09 \end{pmatrix}$		

On voit bien que les tenseurs des charges effectives de Bohr présente une certaine anisotropie concernant les cations dans le site A qui s'ajoute à l'altérité des cations (Bi, K) dans ce site. Ce qui donne une idée sur le caractère ionique des liaisons K-O et Bi-O.

Les amplitudes des charges pour les atomes Ti et O sont plus importantes que les valeurs nominales attendues dans une structure purement ionique. Ceci reflète la sensibilité du caractère covalent de la liaison Ti-O au déplacement atomique.

Les résultats montre que le composé BKT présente une caractéristique liée au désordre cationique (Bi/K) en sites A qui vient s'ajouter au caractéristique commune des composés ABO_3 ou les amplitudes des charges effectives de Bohr sont plus importantes que les valeurs nominales attendues dans une structure purement ionique ,plus prononcé pour les atomes Ti et O.

III.2.3.5 Propriétés piézoélectriques

La théorie de la perturbation fonctionnelle de la densité (DFPT) applique la théorie de la perturbation [8] aux structures du BKT, donne accès aux constantes piézoélectriques Les résultats de calcul des coefficients d_{ij} qui forment un tenseur d'ordre trois sont rapportés dans le tableau III.2.9.

Tableau. III.2.9 : Constantes piézoélectriques pour la phase tétragonal.

d_{ij} (pc/N)		<i>exp</i>
d_{15}	29.34	
d_{31}	-14.94	
d_{33}	87.45	85[42]

À hautes températures on a la phase cubique avec une structure cristalline Centro-symétrique, non piézoélectrique. À basses températures, la structure de haute symétrie devient instable et le cristal bascule dans une phase tétragonal. L'énergie d'interaction entre dipôles devient

prépondérante et favorise le décalage des ions en dehors de leur position de haute symétrie. Les résultats ont ressorti une réponse piézoélectrique longitudinale d_{33} qui coïncide avec l'axe de polarisation dans la structure tétragonal. Les coefficients d_{15} et d_{31} peuvent donner une idée sur la brisure de symétrie [15,16] engendrer par les différents cations de K et Bi dans le site A.

III.2.3.6 Propriétés élastiques

On a déterminé les constants élastiques indépendants en utilisant la DFPT implémentée dans ABINIT, pour les deux systèmes ces constants sont répartis dans les tenseurs suivants. Dans le Tableau. III.2.10 sont reportés pour chaque système cristallin ; et les valeurs prédites par nos calculs. Les résultats montrent que :

- Les conditions de stabilité mécanique (les critères de Born) sont obtenues en imposant que les valeurs propres de la matrice C soient positives.
- Les conditions de stabilité mécanique pour une structure cubique [17,18] sont toutes satisfaites $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11} - C_{12} > 0$ et $C_{11} + 2C_{12} > 0$, le matériau est donc mécaniquement stable.
- Les conditions de stabilité mécanique pour une structure tétragonal [18] sont toutes satisfaites $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11} + C_{12} + C_{33} > 0$ et $(C_{11} - C_{12}) \cdot (C_{33} - 2C_{13}) > 0$
 Dans cette phase, la maille s'est allongée le long de l'axe c . Par conséquent, C_{33} est beaucoup plus affirmé, mais on trouve que C_{11} est plus important que C_{33} , ce qui implique une résistance à la compressibilité le long de l'axe x (y) plus importante que celle le long de l'axe z .
- Généralement pour les deux structures ; la valeur élevée de C_{11} indique que le matériau résiste bien à une compression sous l'action de contrainte uni-axiale suivant les trois directions x , y et z . On trouve aussi que les constantes de compression C_{11} et C_{33} sont plus importantes que ceux du cisaillement C_{44} et C_{66} . et la plus faible valeur c'est C_{44} , indique que ce matériau est plus ou moins résistant à un cisaillement monoclinique dans les plans (100), (010) et (001). Bien évidemment, les effets des défauts cristallins ne sont pas inclus (dislocation, défauts d'empilements, joint de grains ex...).

Tableau. III.2.10 : Constantes élastiques C_{ij} de BKT calculées en (GPa).

Structure	C_{ij} (GPa)	
<i>Cubique</i>	C_{11}	395.33
	C_{12}	124.38
	C_{44}	111.11
<i>Tétragonal</i>	C_{11}	413
	C_{12}	123
	C_{13}	143
	C_{33}	405
	C_{44}	106
	C_{66}	110

a. Modules élastiques du BKT

Les modules de rigidité B et de cisaillement G ont été calculés à partir des constantes élastiques C_{ij} , dans les trois approximations Voigt [21], Reuss [22], et Hill [23].

Tableau. III.2.11 : Module de compressibilité B et module de cisaillement G_H , et le rapport B/G .

Structure	B (GPa)	G_H	B/G
<i>Cubique</i>	224.54	117.78	1.906
<i>tétragonal</i>	227.02	304.17	1.905

Tableau. III.2.12 : Module de Young E (en GPa), coefficient de Poisson ν , pour BKT

Structure	E	ν
<i>Cubique</i>	300.76	0.27675
<i>tétragonal</i>	304.17	0.27669

À partir de ces résultats, on tire les constatations suivantes :

- le module de Young E et le module de cisaillement G du BKT prennent des valeurs grandes, d'où le BKT est résistant à la traction (rigide) et au cisaillement. Et les petites valeurs de ν nous indiquent la stabilité mécanique du matériau.

- On remarque que les valeurs de B et G dans la phase tétragonal sont plus grandes qu'à ceux de la phase cubique ce qui indique que BKT est résistant à la déformation plastique et à la fracture dans la température ambiante.
- Le coefficient de Poisson fournit l'information sur les caractéristiques des forces de liaison. Il a été prouvé que $\nu = 0.25$ est la limite inférieure pour les forces centrales dans les solides et $0,5$ est la limite supérieure, [25]. Les valeurs de ν indiquent que les forces interatomiques sont des forces centrales, ainsi on peut constater une forte dominance du caractère ionique dans les liaisons.
- La résistance d'un matériau aux dommages causés par des forces de cisaillement et de compression est déterminée par le rapport B/G . d'après la suggestion de Pugh on a ($B/G > 1.75$), le matériau est classés comme matériaux ductile dans les deux phases.

III.2.4 Conclusion

En résumé, nous avons étudiés les propriétés électroniques et optiques de la pérovskite BKT dans les structures cubique et tétragonal à l'aide de la théorie ab initio en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code WIEN2k. La structure de bande calculée et le spectre de densité suggèrent le caractère semi-conducteur du matériau considéré dans les deux phases étudiées, les valeurs de ces derniers, sont en bon accord avec les résultats disponible dans la littérature. Nous constatons des améliorations générales des gaps concernant la méthode TB-mBJ. Ou la structure électronique diffère de celle prévue par les méthodes numériques mais qui présente une cohérence avec les données expérimentales. La fonction diélectrique et quelques constantes optiques telles que le coefficient d'absorption, la réflectivité, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction et la fonction de perte d'énergie électronique sont étudiées dans l'intervalle de 0 à 14 eV. Les charges effectives de Bohr, les propriétés diélectriques et piézoélectriques épaulent les résultats des structures de bandes ainsi que les propriétés optiques et donnent une idée plus large sur le composé BKT

III.3.1 Matériau $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$

Ces dernières années, le $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT) et ses solutions solides sont apparus comme une alternative prometteuse aux composés piézoélectriques sans plomb [43-49]. Le NBT est une pérovskite relaxante (ABO_3) dont le site A est également partagé par deux cations différents, une propriété rare dans la plupart des systèmes ABO_3 . Le comportement relaxant du NBT serait dû à un trouble cationique au site A (Na / Bi) [50]. À température ambiante, il se stabilise dans la structure rhomboédrique avec une symétrie de groupe d'espace $R3c$ non centro-symétrique et présente des propriétés ferroélectriques et diélectriques inhabituelles [51,52]. De nombreuses études expérimentales et théoriques sur le NBT ont été réalisées [53-63]. Mais c'est la première où la méthode tous les électrons avec un potentiel TB-mBJ [34] a été utilisée. Le but de ce travail est une étude théorique basée sur le premier principe dans le cadre de la DFT, pour étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques du composé NBT rhomboédrique.

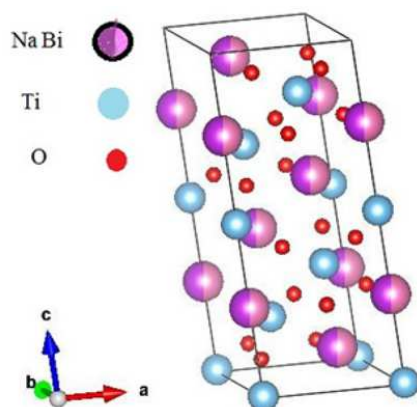


Figure.III.21. Structure de la phase rhomboédrique du titanate de sodium de bismuth $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$.

III.3.2 Détails de calcul

Le travail suivant a été réalisé en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW dans le cadre de DFT, implémenté dans le code WIE2K [64], en utilisant l'approximation de General Gradient Approximation (GGA) avec Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) fonctionnel pour les propriétés structurales et le potentiel TB-mBJ pour étudier les propriétés électroniques et optiques, nous avons choisi les électrons de valence comme suit :

Tableau. III.3.1 : Configuration électronique des éléments

Éléments	Électrons de valence
<i>Na</i>	$2s^2 2p^6 3s^1$
<i>Bi</i>	$5d^{10} 6s^2 6p^3$
<i>Ti</i>	$3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$
<i>O</i>	$2s^2 2p^4$

Le paramètre $R.K_{\max}$ a été réglé sur 7, ou 180 points a été utilisé pour produire une convergence pour les propriétés structurales et électroniques et 318 points pour le calcul des propriétés optiques. Dans cette étude, nous avons pris une cellule conventionnelle (hexagonale) avec 30 atomes par cellule ; la structure cristalline est représentée sur la figure III.21. Après une étude préliminaire, nous avons remarqué que les atomes de Na et de Bi n'ont pas de sites préférentiels, ce qui indique que le matériau forme une solution solide. L'ensemble de la structure a été optimisé (le volume, le rapport c/a et les coordonnées atomiques). Les forces Hellmann-Feynman ont été réduites de moins de 1,0 mRy / Bohr.

III.3.3 Résultats et discussion

III.3.3.1 Propriétés structurales

Le paramètre de cellule calculé et les valeurs expérimentales sont rassemblés dans le tableau III.3.2. Les valeurs obtenues pour les constantes de réseau sont respectivement de 5,68 et 14,03 (Å) pour a et c, elles sont très proches de celles expérimentales avec une erreur de 3% et 3,8% pour les deux paramètres. Nos résultats sont surestimés (en utilisant le GGA) par rapport aux valeurs expérimentales alors que d'autres résultats théoriques [59] se sont révélés sous-estimés.

Tableau III.3.2. Paramètres de réseau expérimentaux et calculés.

	a (Å)	c (Å)
<i>Expérimental [11]</i>	5.48	13.51
<i>Travail Présent</i>	5.68	14.03
<i>Autre travail [20]</i>	5.359	13.27

III.3.3.2 Propriétés électroniques

a. Structure de bande

Après la relaxation de la structure, on a calculé la structure de la bande le long du point de haute symétrie dans la zone de Brillouin illustrée à la figure III.22. La structure de la bande calculée indique que le haut de la bande de valence (VB) est situé au point Z et le bas de la bande de conduction (CB) est situé entre Z et L, indiquant que la NBT a une bande interdite indirecte de $E_g = 3,30$ eV, la bande interdite directe est d'environ 3,38 eV et elle est située au point entre L et Γ . Les deux valeurs sont supérieures à celles calculées dans les travaux antérieurs [59-63] mais très proches de celle de l'expérience qui est d'environ 3,18 eV [65] avec un écart de 3,7%. Ce bon résultat est dû à l'utilisation de l'approximation TB-mBJ connue par sa bonne estimation de la bande interdite des solides comme c'est le cas pour la méthode des quasi particules (GW) et la fonctionnelle hybride Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) mais à moindre coût [66,67]. Une autre remarque doit être mentionnée que les bandes de valence les plus élevées et les bandes de faible conduction montrent une légère dispersion, indiquant une valeur élevée de la masse efficace pour les électrons et les trous de ce matériau.

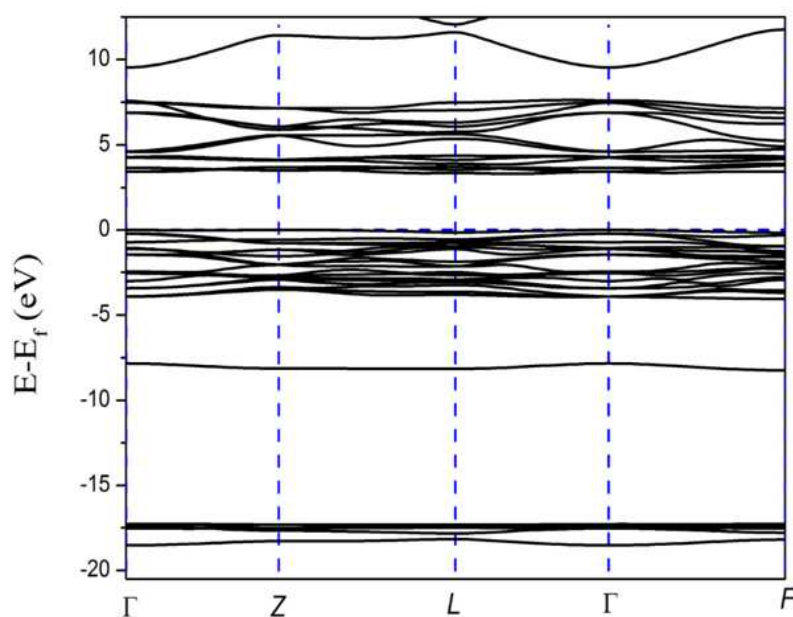


Figure.III.22. Structure de bande électronique

b. Densité d'état total et partiel

La figure III.23 montre la densité d'état partielle calculée pour les quatre atomes. On peut constater que, la bande de valence (VB) s'étend de -8 eV à 0 eV, et elle est divisé en deux parties, la plus basse est dominée par les états Bi-s avec une petite contribution des états O-p, et celle du haut est principalement constitué d'états O-p avec une contribution des états Ti-d et une partie non négligée des états Bi-p et Na-p, et les états du VB sont principalement constitués d'états O-2p. Il y a une faible hybridation entre les orbitales O-p et les états Bi-s à la partie d'énergie inférieure du VB d'une part, d'autre part les orbitales Ti-d dans la partie d'énergie supérieure du VB. Une telle hybridation entre les orbitales cationiques et anioniques entraîne une liaison ionique-covalente mixte dans le NBT. Ce résultat est confirmé par la densité électronique représentée sur la figure III.24. Où, on peut facilement observer la déformation des contours de charge entre les deux atomes O et Ti, au contraire les contours autour des atomes Na et Bi sont presque circulaires, cela signifie que le caractère ionique des liaisons O-Na et O-Bi est dominant.

Les états de la bande de conduction (CB) dans la gamme d'énergie 3,3 - 7,5 eV proviennent principalement des orbitales Ti d en plus des états Bi p avec une contribution plus faible des états O p. La partie supérieure de CB est dominée par les états Na s et p.

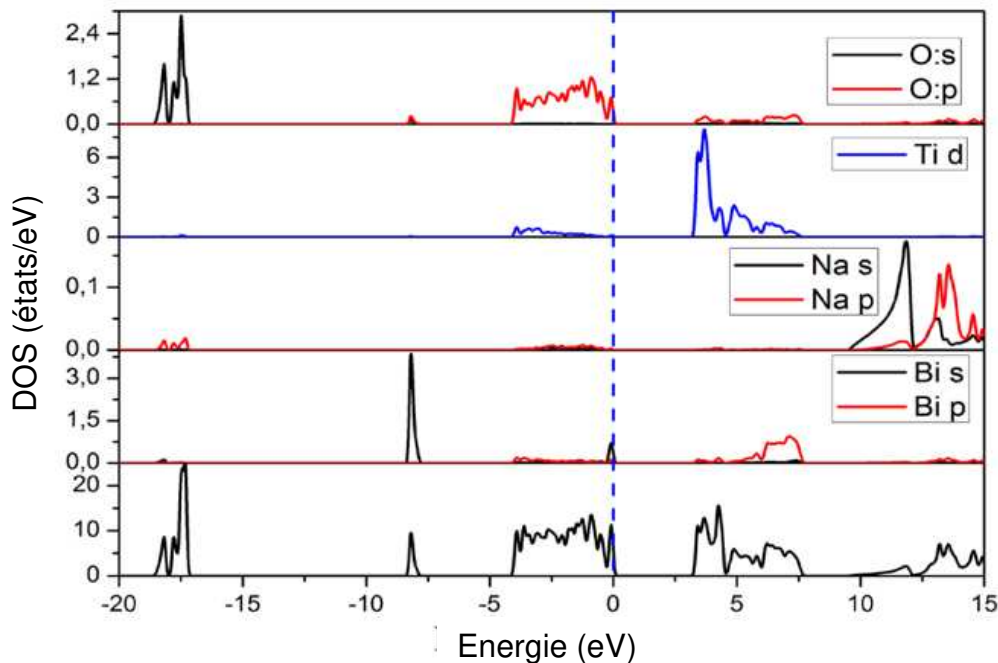


Figure.III.23. Densité d'état total et partiel de BNT

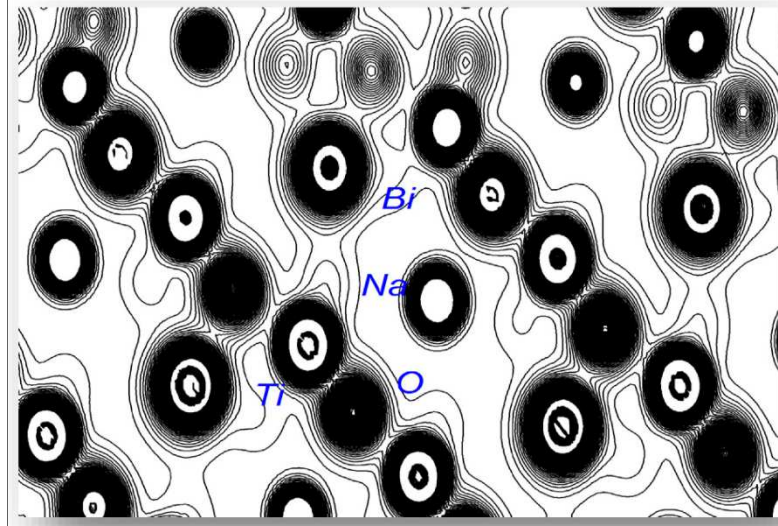


Figure.III.24. Densité de charges dans un plan des atomes O, Bi, Na et Ti.

III.3.3.3 Propriétés optiques

Les photons interagissent avec un système par le biais de transitions électroniques entre bandes de valence et bandes de conduction, en calculant ces transitions possibles, nous pouvons obtenir la partie imaginaire de la fonction diélectrique, qui est donnée dans l'équation (III.16) [68] :

$$\varepsilon_2 = \frac{2e^2\pi}{\Omega\varepsilon_0} \sum_{k,v,c} |\langle \Psi_k^c | \hat{u} \times r | \Psi_k^v \rangle|^2 \delta(E_k^c - E_k^v - E) \quad (\text{III.16})$$

Où e est la charge électronique et Ψ_k^c et Ψ_k^v sont respectivement les fonctions d'onde de la bande de conduction et de la bande de valence k .

Puis nous calculons la valeur réelle en utilisant les transformations de Kramers-Kronig, nous pouvons ensuite utiliser la fonction diélectrique pour calculer les autres propriétés optiques d'un matériau telles que le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, la réflectivité optique $R(\omega)$, le spectre de perte d'énergie $L(\omega)$ et l'indice de réfraction $n(\omega)$; qui sont calculé à partir de la fonction diélectrique complexe, par les relations suivantes [69]:

$$\alpha(\omega) = \frac{2k\omega}{c} \quad (\text{III.17})$$

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{III.18})$$

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (\text{III.19})$$

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon(\omega)| + \varepsilon_1(\omega)}{2}} \quad (\text{III.20})$$

La figure III.25 montre les parties réelles $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaires $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon incident, le long des deux directions du cristal a (xx) et c (zz),

calculées à partir de la transition différente entre les bandes de valence et les bandes de conduction. Dans la partie imaginaire, nous distinguons cinq pics essentiels A, B, C, D et E le long de la direction (c).

Les deux premiers pics de A et B à 3,2 eV (3,18 eV) ; et 4,10 eV (4,12 eV) sont dus à la transition entre les états O-p aux états Ti-d.

Les deux pics suivants C à 4,66 eV (4,88 eV) et D à 5,80 eV (5,86 eV) correspondent à la transition entre les états O-p aux états Bi-p avec une contribution de la transition des états Ti-d aux états O p et aux états Bi-p.

Le dernier pic majeur E à 11,79 eV (11,85 eV) est le résultat de la transition des états O-p aux états Na-s et p. On note d'ici qu'un pic dans la courbe de la partie imaginaire peut être le résultat de plusieurs transitions inter-bandes directes et indirectes se produisant à des énergies correspondant au même pic.

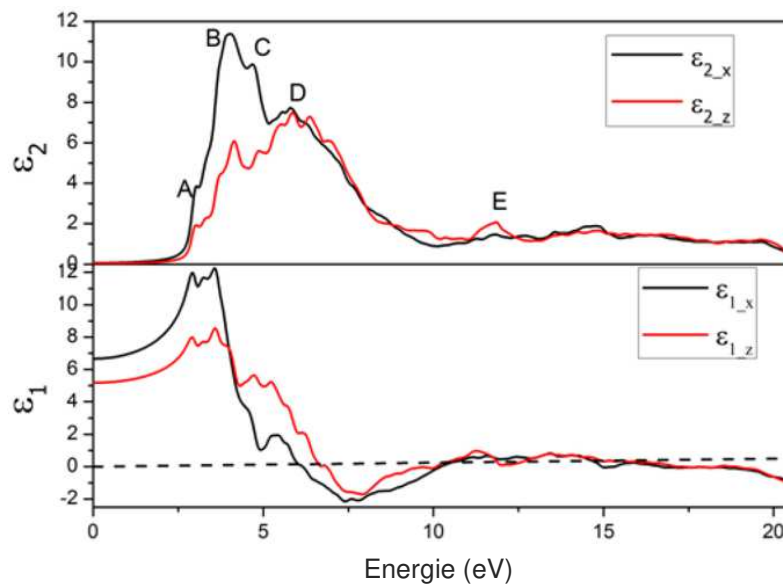


Figure.III.25. Partie réel et imaginaire de la fonction diélectrique

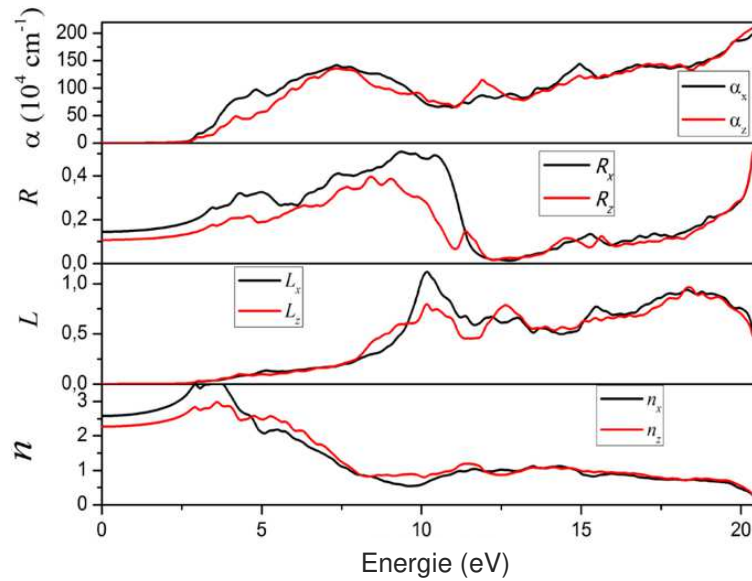


Figure.III.26. Propriétés optiques du NBT : coefficient d'absorption α , réflectivité R , fonction de perte d'énergie électronique L et indice de réfraction n .

L'information la plus importante tirée de la courbe de la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ est le paramètre de limite zéro $\epsilon_1(0)$ à partir duquel les indices de réfraction à la limite statique sont calculés. Dans ce cas, les indices de réfraction calculés dans les deux directions a et c sont : $n_0 = 2,58$ et $n_e = 2,27$.

Tableau. III.3.3 : Constante diélectrique du composé BNT.

Résultats	ϵ_{xx}	ϵ_{zz}
BT-mBJ	6.65	5.15
FHI-LDA(Abinit)	6.61	6.12

La figure III.26 Montre les quatre propriétés optiques calculées dans les deux directions des cristaux coefficient d'absorption $\epsilon_1(\omega)$, réflectivité optique $R(\omega)$, spectre de perte d'énergie $L(\omega)$ et indice de réfraction $n(\omega)$. D'après la courbe d'absorption, l'écart optique est d'environ 3 eV pour les deux directions [1 0 0] et [0 0 1], cette valeur est très proche de celle calculée en structure de bande et expérimentale. Un autre paramètre intéressant est la perte d'énergie des électrons $L(\omega)$ donnant un aperçu de la perte d'énergie d'un électron rapide traversant le cristal. Le pic de fréquence du plasma (perte d'énergie maximale) est situé à 10,16 eV correspondant à la forte diminution de la réflectivité $R(\omega)$. La réflectivité en général est inférieure à 40% sauf

dans la gamme d'énergie [7.25, 10.16] eV indiquant que notre matériau est transparent pour le photon à moins que cette gamme d'énergie. En général, dans la gamme d'énergie étudiée, notre matériau d'étude est négativement uniaxial.

III.3.3.4 Propriétés piézoélectriques

La théorie de la perturbation fonctionnelle de la densité (DFPT) applique la théorie de la perturbation [8] à BNT, donnent accès aux constantes piézoélectriques. Les résultats de calcul des coefficients d_{ij} qui forment un tenseur sont rapportés dans le tableau III.3.4.

Tableau. III.3.4 : Constantes piézoélectriques.

d_{ij} (pC/N)	
d_{15}	-15.99
d_{31}	-0.37
d_{33}	-10.81

III.3.3.5 Propriétés élastiques

Comprendre les propriétés mécaniques de BNT, notamment sa stabilité mécanique, sa rigidité et sa ductilité, est utile pour prévoir son importance pour les applications industrielles. On a déterminé les constants élastiques indépendants en utilisant la DFPT implémentée dans ABINIT. Dans le Tableau III.3.5 sont reportées les valeurs prédites par nos calculs. Les résultats montrent que :

- Les conditions de stabilité mécanique (les critères de Born) sont obtenues en imposant que les valeurs propres de la matrice C soient positives.
- Les conditions de stabilité mécanique pour une structure Rhomboédrique [37] sont toutes satisfaites.
- Dans cette structure ; la valeur élevée de C_{11} indique que le matériau résiste bien à une compression sous l'action de contrainte uni-axiale suivant les trois directions x , y et z . On trouve aussi que les constantes de compression C_{11} et C_{33} sont plus importantes que ceux du cisaillement C_{44} et C_{66} . Bien évidemment, les effets des défauts cristallins ne sont pas inclus (dislocation, défauts d'empilements, joint de grains ex...).

Tableau III.3.5 : Constants élastiques C_{ij} de BNT (GPa).

C_{ij} (GPa)	Nos calculs
C_{11}	403.4
C_{12}	154.9
C_{13}	139.6
C_{14}	4.3
C_{15}	6.7
C_{33}	347.3
C_{44}	131.9
C_{66}	124.3

a. Modules élastiques du BNT

Ont été calculés à partir des constants élastiques C_{ij} , dans les trois approximations : Voigt [20], Reuss [21], et Hill [22]. Les valeurs obtenues sont rapportées dans le Tableau III.3.6.

Tableau III.3.6 : Module de compressibilité B , module de cisaillement G_H , rapport B/G , module de Young E (en GPa), et coefficient de Poisson ν , pour BNT.

B (GPa)	G_H	B/G	E	ν
84.75	61.83	1.37	149.2	0.2

À partir ces résultats, on tire les constatations suivantes :

- Le module de Young E et le module de cisaillement G du BNT prennent des valeurs moins grandes que le BKT, d'où le BNT est moins résistant à la traction (rigide) et au cisaillement. Et les la petites valeur de ν nous indique la stabilité mécanique du matériau.
- Les valeurs de B et G dans cette phase sont aussi plus faibles comparer à ceux du BKT ce qui veut dire que ce matériau est moins résistant à la déformation plastique et à la fracture dans la température ambiante.
- La valeur de ν indique que les forces interatomiques sont des forces non centrales, ainsi on peut constater l'hybridation entre le caractère ionique et covalent dans les liaisons.
- Le rapport B/G . indique que le matériau BNT est classé comme matériaux fragile.

III.3.4 Conclusion

NBT a fait l'objet de recherches informatiques concernant ses propriétés optiques structurales, électroniques et linéaires. Dans le cadre de la DFT, nous avons utilisé TB-mBJ et GGA-PBE pour le potentiel d'échange et de corrélation, implémenté dans le code WIEN2K pour effectuer les calculs. Les paramètres structuraux obtenus et les résultats expérimentaux sont en bon accord. La structure de bande calculée indique que la NBT a un gap interdite sur $E_g = 3,30$ eV située entre les points Z et L, et un gap directe sur $E_g = 3,38$ eV située au point entre Γ et L. Ce résultat est très proche de la valeur expérimentale qui est d'environ 3,18. Cette valeur de l'écart calculé est la valeur la plus proche calculée jusqu'à présent de la valeur expérimentale. Enfin, la fonction diélectrique complexe et les paramètres optiques tels que le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$, la fonction de perte d'énergie électronique $L(\omega)$ et l'indice de réfraction $n(\omega)$ ont été calculés et discutés afin de mieux comprendre la conduite électro-optique du NBT.

III.3.5 Références

- [1] P. Ghosez. *First-principles Study of the dielectric and dynamical properties of barium titanate*. PhD thesis, Université Catholique de Louvain, (1997).
- [2] Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*. Physical review, **136**(3B): p. B864. (1964).
- [3] FHI aims team. Fhi-aims User's Guide, fritz-haber institut der max-planck-Gesellschaft, (2015).
- [4] A. Dal Corso, A. Pasquarello, A. Baldereschi, et R. Car, *Generalized gradient approximations to density-functional theory : A comparative study for atoms and solids*, Physical Review B, vol. 53, no. 3, (1996).
- [5] H.J. Monkhorst and J.D. Pack. Phys. 11ev. B, 13:5188, (1976).
- [6] Am.J. *Extensions of the Feynman-Hellman theorem and application*. Phys57.894.(1989)
- [7] Shnno. D.F. *On the convergence of a new conjugate gradient algorithm SIAM*. J. Num. anal.15. 1247-1257. (1978)
- [8] X. Gonze. *Perturbation expansion of variational principles at arbitrary order*. Phys.Rev. A, 52 :1086–1095, Aug (1995).
- [9] R. E. Cohen, *Origin of ferroelectricity in perovskite oxides*, Nature, Vol 358,136-138(1992).
- [10] The Crystallography Open Database (COD), <http://www.crystallography.net>
- [11] Xiang Liu and Karl Sohlberg *Theoretical calculations on layered perovskites*, Complex Met., **1**, 103-121(2014)
- [12] Hongwei Gao, J. C. *Theoretical investigation on the structure and electronic properties of barium titanate*. Journal of Molecular Structure, 75-81. (2011).
- [13] Axe J D , Phys. Rev. **157** 429,(1967)
- [14] Jaffe,B.,Cook, W-R. and Jaffe,H., *Piezoelectric ceramics*. London , Academic Press,: p. 17p. (1971)
- [15] H. Fu, R. E. Cohen, *Polarization rotation mechanism for ultrahigh electromechanical response in single-crystal piezoelectrics*, Nature 403, pages 281-283, (2000)
- [16] IEEE standard on Piezoelectricity, ANSI/IEEE Std, 176, (1987)
- [17] R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Rerat, A. H. Rashek, N. Illes, and B. Bouhafs, Solid State Commun. **136**, 120 ,(2005).
- [18] S. Piskunov, E. Heifets, R. I. Eglitis, and G. Borstel, Comput. Mater. Sci.**29**, 165,(2004).
- [19] J. J. Wang, F. Y. Meng, X. Q. Ma, M. X. Xu, and L. Q. Chen, Applied Physics 108, 034107, (2010).
- [20] A. Mahmoud, A. Erba, Kh. E. El-Kelany, M. Rerat, R. Orlando *Low-temperature phase of BaTiO3: Piezoelectric, dielectric, elastic, and photoelastic properties from ab initio simulations* Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics .89.(2014)
- [21] W. Voigt. Lehrbuch der Kristallphysik, 739, Teubner, Leipzig (1928).
- [22] A. Reuss. Z. Angew. Math., Mech. 9, 55 (1929).
- [23] [38] R. Hill, the elastic behaviour of a crystalline aggregate, proceedings of the physical society A ;65 ;349-54 (1952).
- [24] S.F Pugh, philo, Mag 45, 823-843 (1954)
- [25] M. H. Ledbetter, *Materials at Low Temperatures*, edited by R. P. Reed and A. F. Clark (American Society for Metals, Metals Park, OH) p.1.(1983)
- [26] Ph. Pruzan, D. Gourdain, J. C. Chrvin, B. Canny, B. Couzinet and M. Hanfland, Solid State Comm., **123**,21.(2002)
- [27] L. Feng-Ying, J. Chang-Qing, Y. Shu-Jie, X. Chang-Jiang, Y.R. Cheng, W.Xiao-Hui, L. Jing, L. Xiao-Dong, L. Yan-Chun, C. Liang-Chen, Chin. Phys. Lett. 23 1249. (2006)

- [28] Ghou Narejo *, W.F. Perger *First-principles computation of second-order elastic constants and equations of state for tetragonal BaTiO₃* Chem. Phys. Rev. 493 263.(2010)
- [29] S. Piskunov, E. Heifets, R. I. Eglitis and G. Borstel, Comp. Mater. Sci., **29**, 165. (2004)
- [30] A.D Becke, E.R Johnson, J chem, phys 124, 221101 (2006)
- [31] F. Tran, P. Blaha, Phys, Rev Lett. 102, 226401 (2009)
- [32] Blaha, P., et al., *An augmented plane wave, local orbitals program for calculating crystal properties*, wien2k (2001).
- [33] Wu, Z. and R.E. Cohen, *More accurate generalized gradient approximation for solids*. Phys, Review B., **73**(23): p. 235116. (2006)
- [34] F Tran, P. Blaha, *Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential*. Physical review letters. Phys Rev . Lett. 102, 226401(2009)
- [35] D. Keller, F. Tran, P. Blaha Phys Rev B 85, 155109 (2012)
- [36] Agranovskaya, A., *Physical-chemical investigation of the formation of complex ferroelectrics with the perovskite structure*. Bull. Acad. Sci. USSR Ser. Phys., **24**: p. 1271.(1960)
- [37] Jones, G, J. Kreisel, and P. Thomas, *A structural study of the (Na_{1-x}K_x)_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ perovskite series as a function of substitution(x) and temperature*. Powder diffraction, 17(4), 301-319, (2002)
- [38] F. Birch, Phys, Review 71 .809 (1947)
- [39] Dung, D.D., et al., *Room-temperature ferromagnetism in Fe-doped wide band gap ferroelectric Bi_{0.5}K_{0.5}TiO₃ nanocrystals*. Materials Letters, **156**: p. 129-133. (2015).
- [40] Kresse, G. and J. Furthmüller, Software VASP, vienna. Phys. Rev. B., **54**(11): p. 169. (1996)
- [41] Bo Jiang, et al. *Local Structure of Disordered Bi_{0.5}K_{0.5}TiO₃ Investigated by Pair Distribution Function Analysis and First-Principles Calculations* Chem. Mater., 29, 4244–4252 ;(2017)
- [42] Amrita Singh and Ratnamala Chatterjee. *Structural and electrical properties of BKT rich Bi_{0.5}K_{0.5}TiO₃-K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ system* AIP ADVANCES 3, 032129 (2013)
- [43] Y.-M. Chiang, G. W. Farrey, A. N. Soukhovjak, Appl. Phys. Lett. 73 3683-3685.(1998)
- [44] Y. Guo, M. Gu, H. Luo, Y. Liu, R. L. Withers, Phys. Rev. B 83 054118 (1-7). (2011)
- [45] Y. Hiruma, H. Nagata, T. Takenaka, J. Appl. Phys. 105 084112 (1-8). (2009)
- [46] W. Jo, T. Granzo, E. Aulbach, J. Rodel, D. Damjanovic, J. Appl. Phys. 05094102 (1-5). (2009)
- [47] J. E. Daniels, W. Jo, J. Rodel, J. L. Jones, Appl. Phys. Lett. 95 032904 (1-3). (2009)
- [48] J. Kreisel, P. Bouvier, B. Dkhil, P. A. Thomas, A. M. Glazer, T. R. Welberry, B. Chaabane, M. Mezouar, Phys. Rev. B 68 014113 (1-7). (2003)
- [49] V. A. Shuvaeva, D. Zekria, A. M. Glazeret, Phys. Rev. B 71(2005) 174114 (1-8).
- [50] G. O. Jones and P. A. Thomas, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. 58, 168–178. (2002)
- [51] J. Suchanicz, Mater. Sci. Eng., B55, 114–118. (1998).
- [52] M. Spreitzer, M. Valant, D. Suvorov, J. Mater. Chem. 17. 185–192. (2007).
- [53] [14] T. Takenaka, K. Maruyama, K. Sakata, Jpn. J. Appl. Phys. 30. 2236–2239. (1991)
- [54] [15] V. A. Isupov, Ferroelectrics 315, 123–147. (2005).
- [55] [16] M. Davies, E. Aksel, and J. L. Jones, J. Am. Ceram. Soc. 94(5) 1314–1316. (2011).
- [56] [17] Y. Hiruma, Y. Imai, Y. Watanabe, H. Nagata, T. Takenaka, Appl. Phys. Lett. 92, 262904 (1-3). (2008).
- [57] [18] M. D. Drahos, P. Jakes, E. Erdem, S. Schaab, J. Chen, M. Ozerov, S. Zvyagin, R. A. Eichel, Phys. Rev. B 84064113 (1-8). (2011)
- [58] [19] N. Lei, M. Zhu, P. Yang, L. Wang, L. Wang, Y. Hou, H. Yan, J. Appl. Phys. 109. 054102(1-6). (2011)
- [59] [20] M. K. Niranjana, T. Karthik, S. Asthana, J. Pan, U. V. Waghmare, J. Appl. Phys. 113 194106 (1-7). (2013)
- [60] [21] Y.N. Xu and W. Y. Ching, Philos. Mag. B 80 1141-1151. (2000)

- [61] [22] R. Bujakiewicz-Koronska and Y. Natanzon, *Phase Transitions* 81 (2008)1117-1124.
- [62] [23] M. Zeng, S. W. Or, H. L. W. Chan, *J. Appl. Phys.* 107. 043513 (1-5). (2010)
- [63] [24] H. Lü, S. Wang, X. Wang, *J. Appl. Phys.* 115 124107 (1-7). (2014)
- [64] [26] P. Blaha, K. Schwartz, G. Madsen, *Comput. Phys. Commun.* 147 71-76. (2006)
- [65] [27] A. P. B. Selvadurai, V. Pazhivelu, B. K. Vasanth, C. Jagadeeshwaran, R. Murugaraj, *J. Mater.Sci. Mater. Electron.* 26 7655–7665. (2015)
- [66] [28] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X.Zhou, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* 102 039902 (1). (2009)
- [67] [29] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 82 205102 (1-10). (2010)
- [68] [30] Q-J. Liu, Z-T. Liu, L-P. Feng, *Comp. Materials. Sci.* 47 1016-1022. (2010)
- [69] [31] S. Saha, T. P. Sinha, *Phys. Rev. B* 62 8828-8834. (2000)



**CONCLUSION
GENERALE**

Conclusion Générale

Les différentes études effectuées sur les matériaux de type pérovskite démontrent la richesse de cette famille. Dans cette thèse nous avons présenté une étude ab-initio pour différents oxydes de structure pérovskite (ABO_3). Ceci nous a permis de déterminer leurs propriétés physiques. Trois composés ont été sélectionnés et étudiés, à savoir : le $BaTiO_3$, le $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ et le $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$.

Dans le premier Chapitre nous avons introduit la structure pérovskite avec ces caractéristiques et les différentes phases et structures qui peuvent s'y développer, et les propriétés macroscopiques qui en découlent.

Dans le chapitre deux nous avons décrit le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), l'outil de base que nous avons utilisé pour accéder aux différentes propriétés des composés au niveau microscopique.

Dans le chapitre trois, nous avons tout d'abord commencé par l'étude du composé $BaTiO_3$ avec le logiciel Abinit et avec des pseudo-potentiels de type Troullier-Martins, Fritz-Haber-Institute (FHI), dans l'approximation de la densité locale (LDA); bien que ce pérovskite présente plusieurs transition de phases On a choisis d'étudier particulièrement les phases cubique, tétragonal et rhomboédrique ; pour l'étude des propriétés structurales nous avons calculé les paramètres de maille à l'équilibre pour les trois structures. Les résultats sont en bon accord avec les valeurs expérimentales et théoriques disponible dans la littérature. La théorie de la perturbation fonctionnelle de la densité (DFPT) appliqué à ce system, montre que les hybridations restreintes aux états occupés génèrent cependant des contributions anormales compensatrices et des changements dynamiques d'hybridation entre les orbitales O-2p et Ti-3d.

Dans la seconde partie on a étudié le composé $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA-WC) pour le calcul des propriétés structurales ; le calcul des propriétés électroniques, et optiques par l'approche de Tran et Blaha (mBJ) à l'aide du code Wien2K.

Dans notre investigation des propriétés électroniques, nous avons calculé la structure de bandes et les densités d'états du composé pour la structure cubique et tétragonal. Le haut de la

bande de valence résulte essentiellement des états O-p. le bas de la bande de conduction est due principalement aux états Ti-d ou la liaison a un caractère covalent résultat similaire a BaTiO_3 mais avec une hybridation avec les éléments Bi et K dont les liaisons avec les oxygènes prennent un caractère ionique ; les résultats révèlent le comportement semi-conducteur avec un gap indirect. Les résultats calculés par l'approximation TB-mBJ révèle un gap direct (Γ - Γ) de valeur 3.09 (eV) qui s'approche de la valeur expérimental 3.31 (eV) avec une erreur d'environ 6.6 % à température ambiante. Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique ont été obtenues. Les structures des spectres optiques et l'origine de chaque pic ont été identifiées à l'aide de la structure de bandes et la densité d'états. Nous avons calculé les différentes constantes optiques comme l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, le coefficient d'absorption et la réflectivité.

La troisième partie on a étudié le composé $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. La structure de bande calculée indique que la NBT a une bande interdite indirecte située entre les points Z et L. Ce résultat est très proche de l'expérimental. La fonction diélectrique complexe et les paramètres optiques tels que le coefficient d'absorption, la réflectivité, la fonction de perte d'énergie électronique et l'indice de réfraction ont été calculés et discutés afin de mieux comprendre la conduite électro-optique du NBT.

L'approximation de la densité locale (LDA), utilisée dans le cas de BaTiO_3 n'est plus suffisante pour la détermination des propriétés physiques pour les composées complexes comme $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ et le $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. D'où la nécessité d'explorer d'autre approximations telle que la méthode de Tran et Blaha (mBJ), qui s'avère une méthode appropriée et performante pour l'étude des propriétés électroniques et optiques ; dont elle nous a permis notamment de prédire certaines propriétés de ces matériaux dont l'étude expérimentale n'a pas encore été effectuée. Ces résultats devraient constituer de bonnes prédictions des propriétés optiques et électriques lorsqu'aucune donnée expérimentale n'est disponible.

Ce travail nous a permis d'avancer dans la connaissance des composés $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ avec une meilleure compréhension des différentes propriétés structurales, électroniques, optiques et mécaniques ; permettant ainsi d'ouvrir beaucoup d'horizons de travail. Dans les perspectives de nos travaux, des études similaires seront effectués pour des solutions solides de la même famille et voir les différentes propriétés. C'est dans cette optique que nous projetons la poursuite de nos travaux.

Résumé de la thèse

Les différentes études effectuées sur les matériaux de type pérovskite démontrent la richesse de cette famille. Dans cette thèse nous présentons une étude ab-initio de certains matériaux pérovskites sans plomb (Pb) qui sont devenues plus importants dans la fabrication des dispositifs électriques. L'objectif principal est de mieux comprendre l'origine microscopique des propriétés physiques de ces composés. Trois composés prototypes sont étudiés, à savoir : le BaTiO_3 , le $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ et le $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ces composés sont mécaniquement stables et présentent un large éventail de propriétés. Dans cette étude, les propriétés structurales, électroniques, optiques et mécaniques sont simulées en utilisant les principes de base de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT).

Le composé BaTiO_3 est étudié avec le logiciel Abinit par des pseudo-potentiels de type Troullier-Martins, Fritz-Haber-Institute (FHI), dans l'approximation de la densité locale (LDA) ; dans les phases cubique, tétragonal et rhomboédrique ; Les résultats sont en bon accord avec les valeurs expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature. Les composés $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ et $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ sont étudiés en potentiel complet par la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA) et par l'approche de Tran et Blaha (mBJ) à l'aide du code Wien2K. Les résultats de structures de bande sont très proches de l'expérimental. La fonction diélectrique complexe et les paramètres optiques tels que le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$, la fonction de perte d'énergie électronique $L(\omega)$ et l'indice de réfraction $n(\omega)$ ont été calculés et discutés afin de mieux comprendre la conduite électro-optique de ces composés.

Mots clés

Ab-initio, BT, BNT, BKT, théorie de la densité fonctionnelle (DFT), FP-LAPW, LDA, GGA

Abstract

The various studies carried out on perovskite-type materials demonstrate the richness of this family. In this thesis we present an ab-initio study of certain materials lead-free perovskites which have become more important in the manufacture of electrical devices. The main objective is to better understand the microscopic origin physical properties of these compounds. Three prototype compounds are studied, namely: BaTiO_3 , $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ and $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ these compounds are mechanically stable is present a wide range of properties. In this study, the structural properties, electronic, optical and mechanical are simulated using the basic principles of functional density theory (DFT).

BaTiO_3 compound is studied with the Abinit software by pseudo-potentials of the type Troullier-Martins, Fritz-Haber-Institute (FHI), in the local density approximation (LDA); for the cubic, tetragonal and rhombohedra phases; the results are in good agreement with the experimental and theoretical values available in the literature. The compounds $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ and $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ are studied by the linearly augmented plane wave method with full potential (FP-LAPW) by treating the exchange and correlation energy by the generalized gradient approximation (GGA) and by the Tran and Blaha approach (mBJ) using of the Wien2K code. The results of band structures are very close to experimental. The complex dielectric function and optical parameters such as absorption coefficient, reflectivity, and electron energy loss function and heat index. Refraction were calculated and discussed in order to better understand the electro- optics behavior of these compounds.

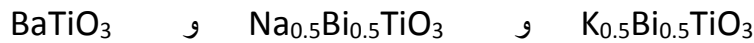
Keywords

Ab-initio, Perovskite oxides, density functional theory (DFT), FP-LAPW, LDA, GGA

ملخص

أظهرت الدراسات المختلفة التي أجريت على مواد من نوع البيروفسكايت ثراء هذه العائلة. في هذه الأطروحة نقدم دراسة لمبدأ البداية لبعض مواد البيروفسكايت الخالية من الرصاص والتي أصبحت أكثر أهمية في تصنيع الأجهزة الكهربائية .

الهدف الرئيسي من الدراسة هو فهم أفضل للأصل المجهرى للخصائص الفيزيائية لهذه المركبات. حيث تمت دراسة ثلاثة نماذج أولية من المركبات وهي.



وهذه المركبات مستقرة ميكانيكياً وتقدم مجموعة واسعة من الخصائص. في هذه الدراسة ، تمت محاكاة الخصائص التركيبية والإلكترونية والبصرية والميكانيكية باستخدام المبادئ الأساسية لنظرية الكثافة الوظيفية , بحيث تمت دراسة مركب الأول بواسطة إمكانات زائفة من نوع (ترويل مارتين) ، لمعهد (فريتز هابر) باستخدام برنامج (ابنيت)، في تقريب الكثافة المحلية بكامل إمكاناتهما بواسطة طريقة (لدا) ؛ في المراحل التكعيبية ورباعية الشكل والمعينة السطوح ؛ تتوافق النتائج بشكل جيد مع القيم التجريبية والنظرية المتوفرة في أدبيات الأعمال السابقة.

تمت دراسة المركبين المعقدين الآخرين عن طريق الموجة المستوية المعززة خطياً وتمت معالجة طاقة التبادل والارتباط بالتقريب التدرج المعمم باستخدام برنامج الحسوب (فبيان), و بنهج المقارب الحسابي (تران و بلحة)

تبين من نتائج هياكل الالكترونية أن الفجوة الالكترونية المحسوبة قريبة جداً من التجارب العلمية. تمت حساب الوظيفة العازلة المعقدة و المعاملات الضوئية مثل معامل الامتصاص ومعامل الانكسار. والانعكاسية و مناقشتهم من أجل فهم أفضل للسلوك الكهروضوئي لهذه المركبات

الكلمات الدالة

Ab-initio ، BT ، BNT ، BKT ، نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) ، FP-LAPW ، LDA ، GGA

A decorative pink frame with rounded corners and a vertical tab on the left side, resembling a scroll. The text is centered within the frame.

Production scientifique

Publications internationales

1. **Wahiba CHATTA**, Brahim LAGOUN, Hamza LIDJICI et al, “*TB-mBJ Calculations of Structural and Optoelectronic Properties of the Rhombohedral Phase of Bismuth Sodium Titanate ($Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$)*” Solid State Phenomena Vol. 297, pp 165-172 (2019).
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.297.165>

2. Sarah ZEROUAL, Hamza LIDJICI, **Wahiba CHATTA** and Hamadi KHEMAKHEM “*Dielectric and Raman spectroscopy studies of ($Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$) lead-free ceramic*” Ceramica vol. 65, n. 374 (2019)

Communications Internationales

1. **CHATTA Wahiba**, LAGOUN Brahim, MARFOUA Brahim, LIDJICI Hamza “*Ab-initio calculations of structural and electronic properties of the rhombohedral phase of bismuth sodium titanate ($Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$)*” 5eme école international sur la détermination de structure cristalline à partir des données de diffraction : Application sur poudre cristalline. Hammamet, Tunisie. 22-24 Mars 2019 <http://www.issbat.rnu.tn/seminaire/PROGRAMME.pdf>.

2. LIDJICI Hamza, **CHATTA Wahiba**, LAGOUN Brahim , KHEMAKHEM Hamadi, “*Abinitio calculations of structural, electronic, elastic, piezoelectric and optoelectronic properties of the tetragonal phase of barium titanate*” international Meeting on advanced materials (MAM-2015). Hammamet, Tunisia. 7-9 September 2015.

3. LAGOUN Brahim, LIDJICI Hamza, **CHATTA Wahiba**, KHEMAKHEM Hamadi, “*A FPLAPW calculation of structural, electronic and optical properties of the of the rhombohedral phase of bismuth sodium titanate ($Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$)*” international Meeting on advanced materials (MAM-2015). Hammamet, Tunisia. 7-9 September 2015.