

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique
Université 8 mai 1945 Guelma

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de Fin d'Etudes
Master 2



Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Présenté par :

AZAIZIA Leila

**Etude des Propriétés Structurales, Elastiques et
Thermodynamiques des composés solides $ATiO_3$ (A=Ba et Pb)**

Sous la Direction de : Dr. MAIZI Rafik

Juin 2023

REMERCIEMENTS

Je me dois de remercier Allah, Grand et Miséricordieux, le tout-puissant pour toute la volonté et le courage qu'il m'a donné pour l'achèvement de ce travail « EL HAMDOLLILAH ».

Je tiens à remercier mon encadreur Dr. MAIZI Rafik pour son aide prestigieuse et conseils qui m'ont permis la réalisation de ce travail de mémoire.

Je tiens aussi à remercier sincèrement les membres du jury qui font le grand honneur d'évaluer mon travail.

Mes remerciements l'ensemble des enseignants de département de sciences de la matière de l'université de 8 mai 1945 Guelma.

Un grand merci à toute ma famille et tous mes amis et toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à construire ce travail.

Merci à tous !

Dédicace

Je dédie ce travail aux personnes les plus chères dans ma vie : ma mère et mon père qui avait un grand crédit pour m'avoir aidé à arriver ici.

Mes frères, mes sœurs, mes amis, à toute ma famille et à tous ceux qui m'ont encouragé.

*A mon encadreur **Dr. RAFIK MAIZI** envers qui je dois le plus grand respect et la profonde gratitude.*

A tous ceux qui m'aiment et qui je respect.

Résumé

Dans ce travail, nous avons calculé les propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques des deux composés BaTiO_3 et PbTiO_3 , en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Le potentiel d'échange-corrélation a été traité par l'approximation du gradient généralisée (GGA) avec l'approche de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) implémentée dans le code Quantum Espresso. Les constantes élastiques, le module de compressibilité B , le module de cisaillement G , le module de Young E et le coefficient de Poisson ν sont également calculées. Ces constantes élastiques en structure cubique vérifient les critères de stabilité qui indiquent une stabilité mécanique relative des deux composés. De plus, les résultats obtenus pour les constantes élastiques pour deux composés sont en bon accord avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux. Nous avons terminé notre étude par les propriétés thermodynamiques de l' ATiO_3 , telles que le coefficient de dilatation thermique α et la capacité calorifique (C_V) de ces composés sont estimés dans la gamme de température de 0 à 1200 K. Enfin, les résultats obtenus pour les deux composés ont été analysés et discutés en détail.

Mots clés : DFT, BaTiO_3 , PbTiO_3 , propriétés élastiques et thermodynamiques.

Abstract

In this work, we have calculated the structural, elastic and thermodynamic properties of BaTiO₃ and PbTiO₃ compounds by using the density functional theory (DFT) with the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) methods. The elastic constants, bulk modulus B, shear modulus G, Young's modulus E and Poisson's ratio ν are also computed. The calculated elastic constants of the ATiO₃ (A=Ba and Pb) compounds in cubic structure verify the stability criteria, indicating a relative mechanical stability of the two compounds. In addition, the values obtained for the elastic constants for two compounds are in good agreement with other theoretical and experimental results. We ended our study with the thermodynamic properties of ATiO₃ such as the thermal expansion coefficient (α) and heat capacity (C_V) of these compounds are estimated in the temperature range of 0 to 1200 K. Finally, the results obtained for the two compounds were analyzed and discussed in detail.

Keywords: DFT, BaTiO₃, PbTiO₃, elastic and thermodynamic properties.

الملخص

في هذا العمل، قمنا بحساب الخصائص الهيكلية والمرنة والديناميكية الحرارية لمركبات BaTiO₃ و PbTiO₃ باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) بطريقة Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)

تم أيضًا حساب الثوابت المرنة، معامل الكتلة B، معامل القص G، معامل يونغ E ونسبة بواسون ν . الثوابت المرنة المحسوبة لمركبات ATiO₃ في الهيكل المكعب تتحقق من معايير الثبات، مما يشير إلى الاستقرار الميكانيكي النسبي للمركبين. بالإضافة إلى ذلك، فإن القيم التي تم الحصول عليها للثوابت المرنة لمركبين تتفق جيدًا مع النتائج النظرية والتجريبية الأخرى. انتهينا من دراستنا بالخصائص الديناميكية الحرارية لـ ATiO₃ مثل معامل التمدد الحراري (α) والسعة الحرارية (CV) لهذه المركبات وقدرت في نطاق درجة حرارة من 0 إلى 1200 K كلفن وأخيرًا، النتائج التي تم الحصول عليها للمركبين كانت تحليلها ومناقشتها بالتفصيل.

الكلمات المفتاحية: DFT، BaTiO₃، PbTiO₃، خواص مرنة وثرموديناميكية.

Sommaire

	Pages
Résumé	i
Abstract	i
المخلص	ii
Sommaire	iii
Liste des figures	vii
Liste destableaux	xi
Liste des abréviations	x
Introduction générale	01
Chapitre I : Méthode de la physique quantique	
I.1. Introduction	06
I.2. Equation de Schrödinger a un électron	06
I.3. Approximation de Born-Oppenheimer	07
I.4. Approximation de Hartree	08
I.5. Approximation de Hartree-Fock	08
I.6. Densité électronique	08
I.6.1. Premier théorème de Hohenberg-Kohn	09
I.6.2. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn	09
I.6.3. Equations de Kohn et Sham	09
I.6.4. Principe du cycle auto-cohérent	10
I.7. Fonctionnelle d'échange-corrélation	11
I.7.1. L'approximation de la densité locale (LDA)	11
I.7.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	12
I.8. Pseudo potentiel	13
Références	14
Chapitre II : Propriétés Structurales, Elastiques, Electronique et Thermodynamiques.	
II. Introduction	15
II.1. Propriétés structurales	15
II.1.1. Structure cristalline	15
II.1.1.1 Structure de type chlorure de sodium ou phase (B1)	15
II.1.1.2 Structure de type chlorure de césium ou phase (B2)	16
II.1.1.3 Structure de type zinc blende ou phase (B3)	16
II.1.1.4 Première zone de Brillouin	17
II.1.1.5 Points de hautes symétries	18
II.1.1.6 Lignes de haute symétrie	18

Sommaire

II.2. Propriétés électroniques	19
II.2.1. Notion de bandes d'énergie	19
II.2.2. Densité d'états	20
II.2.3. Statistique de Fermi-Dirac	20
II.2.3.1 Niveau de Fermi	20
II.3. Propriétés élastiques	21
II.3.1. Constantes élastiques et critères de stabilité	21
II.3.2. Modules d'élasticité	22
II.3.2.1 Module de compression	22
II.3.2.2 Module de Young	22
II.3.2.3 Module de cisaillement	22
II.3.2.4 Module de poisson	23
II.3.2.5 Rapport B/G	23
II.4. Propriété thermodynamique	24
II.4.1. Notion des phonons	25
II.4.2. Quelques équations fondamentales de la thermodynamique	25
II.4.2.1 Dilatation thermique	26
II.4.2.2 Loi de Dulong-petit	26
Références	28
Chapitre III : Résultat et discussion	
III.1. Introduction	30
III.2. Description de code utilisé dans les calculs	30
III.2.1. code Quantum Espresso	30
III.2.2. Algorithme Thermo-PW	30
III.3. Détails de calcul	30

Sommaire

III.4. Tests de convergence	31
III.5. Propriétés structurales	31
III.5.1. Optimisation des paramètres du potentiel	33
III.6. Propriétés électroniques	36
III.6.1. Structures de bandes d'énergie	36
III.6.2. Densité d'états	38
III.7. Propriétés élastiques des composé BaTiO ₃ et PbTiO ₃	40
III.7.1. Calcul des constantes élastiques	40
III.8. Propriétés thermodynamiques des composés BaTiO ₃ et PbTiO ₃	42
III.8.1. Influence de la température et de pression	42
III.8.2. Module de compressibilité	44
III.8.2.1. Effet de la Température	44
III.8.3. Capacité calorifique à volume constant Cv	45
Références	47
Conclusion générale	49

Liste des figures

CHAPITRE I

Figure I.1	Organigramme du cycle auto-cohérent	11
-------------------	-------------------------------------	-----------

CHAPITRE II

Figure II.1	Représentation Schématique de la structure NaCl (B1)	16
Figure II.2	Représentation Schématique de la structure CsCl (B2)	16
Figure II.3	Représentation Schématique de la structure Zinc Blende (B3)	17
Figure II.4	Zone de Brillouin de la Structure (NaCl, Zinc-blende)	17
Figure II.5	Bandes d'énergie de différents matériaux : isolants, semi-conducteurs et conducteurs	20
Figure II.6	Illustration de la contraction d'un matériau	23
Figure II.7	Représentation Schématique des différents modules d'élasticité isotropes : Module de Young E, module de compressibilité B et module de cisaillement G	24

CHAPITRE III

Figure III.1	Structure cristalline de BaTiO_3	32
Figure III.2	Structure cristalline de PbTiO_3	33
Figure III.3	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de BaTiO_3 par l'approximation (GGA-PBE) à pression nulle	34
Figure III.4	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de PbTiO_3 par l'approximation (GGA-PBE) à pression nulle	35
Figure III.5	Structures des bandes d'énergies le long de direction principale de symétrie à pression nulle pour BaTiO_3 et PbTiO_3	37
Figure III.6	Densités d'états électroniques totales et partielles pour BaTiO_3 et PbTiO_3	39

Liste des figures

- Figure III.7** Variation des constantes de réseau (a_0) avec la température pour BaTiO_3 et PbTiO_3 dans la structure NaCl **44**
- Figure III.8** Variation du module de compressibilité B_0 avec la température à pression nulle pour BaTiO_3 et PbTiO_3 **45**
- Figure III.9** Variation de chaleur spécifique C_v à volume constant avec la température à pression nulle pour BaTiO_3 et PbTiO_3 **46**

Liste des tableaux

CHAPITRE III

Tableau III.1	La constante de réseau optimisée a_0 (Å) et le module de compressibilité B_0 (GPa) pour deux pérovskites $ATiO_3$ (A=Ba et Pb) sont calculés à l'aide d'approches GGA-PBE dans le code Quantum Espresso avec les données expérimentales et d'autres valeurs théoriques	36
Tableau III.2	Constantes élastiques calculées C_{ij} (en GPa) des composés $BaTiO_3$ et $PbTiO_3$ à $P=0$ GPa et $T=0$ par rapport aux valeurs expérimentales et théoriques	41
Tableau III.3	Les valeurs calculées du module de compressibilité B , du module de cisaillement G , du module de Young E , le rapport B/G et du coefficient de Poisson ν des composés de $BaTiO_3$ et $PbTiO_3$ à $P=0$ GPa et à $T=0$ K en utilisant les approches GGA-PBE ont été comparées aux travaux théoriques	42

Liste des abréviations

DFT : La théorie de la densité fonctionnelle (*Density Functional Theory*).

LDA : L'approximation de la densité locale (*Local Density Approximation*).

GGA : Approximation du gradient généralisé (*Generalized Gradient Approximation*).

SCF : Self-Consistent Field.

XC : the exchange-correlation (l'énergie d'échange-corrélation).

E_{cut} : The cut-off Energy (Energie de coupure).

Nkpt: Nombre de points k (*Number of k points*).

EOS: Equation d'état (*Equation of state*).

PBE: Perdew-Burke-Ernzerhof

QE: Quantum Espresso

K.S : KohnSham

OM : Orbital moléculaire

CLOA : Combinaison linéaire d'orbitales atomiques

U.a : Unité atomique

PAW : Onde augmentée par projecteur

Ry : Rydberg

PZB : première zone de Brillouin

EOS : L'équation d'états

C_p : Capacité calorifique à pression constant

C_v : Capacité calorifique à volume constant

DOS : Densité d'états

F_{vib} : L'énergie libre de Helmholtz

Liste des abréviations

BV : Bande de valence (Valence Band).

BC : Bande de conduction (Conduction Band).

Eg : Bande interdite (Energy band gap).

PP : Pseudopotentiel (Pseudo-potential).

EF: Energie de Fermi (Fermi energy).

SG : Groupe d'espace (Space Group)

Introduction générale

Introduction générale

Les oxydes de type pérovskites de titanate de baryum (BaTiO_3) et de titanate de plomb (PbTiO_3) sont deux matériaux les plus importants en technologie avec différentes phases ferroélectriques, des atomes d'oxygènes situés dans les positions face-centre d'une maille élémentaire cubique qui forment un octaèdre parfait avec l'atome de titane en son centre, et les atomes de baryum ou de plomb situés à l'extérieur de l'octaèdre d'oxygène, dans les coins d'un cube qui présentent une large de propriétés électriques et optiques intéressantes [1].

Le PbTiO_3 est un isolant ferroélectrique de référence [2]. Ces composés cristallisent sous forme cubique avec le groupe d'espace Pm-3m (221). L'action (Ba ou Pb) est située à la position (0,0,0), O aux positions (0.5,0.5,0), (0.5,0,0.5) et (0,0.5,0.5) et (Ti) à la position centrée sur le corps (0.5,0.5,0.5) de la maille primitive cubique [3]. A haute température, les deux matériaux sont para électriques avec la structure cubique. Lors du refroidissement, BaTiO_3 subit des transitions de phase structurales successives avec sa symétrie passant de cubique à tétragonal à 404 K, puis à orthorhombique à 278 K et enfin à rhomboédres à 264 K, tandis que PbTiO_3 n'a qu'une seule transformation de tétragonal en cubique au-dessus de 763 K [4-5]. La structure cristalline du monocristal de BaTiO_3 dans les comportements électrique et ferroélectriques a été rapportée par diffraction des rayons X [6-7].

Uludogan et al. ont identifié les transformations de phase induites par la pression de BaTiO_3 à 0 K de rhomboédrique à orthombique à 5.0 GPa, d'orthorhombique à tétragonal à 6.0 GPa et de tétragonal à cubique à 7.5 GPa [8]. A basse température, PbTiO_3 est de symétrie tétragonal et ferroélectrique qui appartient au groupe de symétrie P4mm . A 763 K, il subit une transition vers un état cubique et para électrique [9]. Les transitions para électriques et ferroélectriques dans les pérovskites oxygénées, telles que BaTiO_3 et PbTiO_3 ont fait l'objet de nombreux travaux expérimentaux et études théoriques. Les premières investigations théoriques sur les transitions ferroélectriques dans les deux matériaux ont été réalisées par Cohen et Krakauer au début des années 90 [10]. Au cours des deux dernières décennies, la théorie de la densité fonctionnelle des premiers principes (DFT) a été appliquée avec succès pour les analyser au niveau microscopique. De nombreux calculs basés sur DFT comme des propriétés électroniques, structurales, élastiques et vibrationnelles de BaTiO_3 ont été effectués pour les phases cubiques, tétragonal, orthorhombique et rhomboédrique [11-12]. Adewale et al. [13]

ont étudié les propriétés électroniques, mécaniques et thermoélectriques de l' ATiO_3 cubique ($A=\text{Be, Mg, Ca, Sr et Ba}$) oxyde de pérovskites, en utilisant des calculs de premiers principes. Il a été observé que les composés à faible bande interdite qu'ils ont une conductivité électrique plus élevée, donc des performances thermoélectriques élevées. Le facteur de puissance thermoélectrique le plus élevé est obtenu dans BaTiO_3 à 1200 K. Evarestov et al. [14] ont effectué des calculs DFT en utilisant plusieurs méthodes pour estimer les propriétés des quatre phases stables de BaTiO_3 . Les résultats ont montré que la fonction hybride était capable de prédire correctement la stabilité structurale et les propriétés des phonons en phases cubique et de comportement ferroélectrique de BaTiO_3 . Liu et al. [15] ont étudié les propriétés élastiques du PbTiO_3 et les résultats montrent que les constantes élastiques sont principalement dominées par les ions bloqués correspondants à la propriété de l'électron pur, en revanche la partie à déformation interne correspondante au déplacement relatif des sous-réseaux. En outre, la pression de transition de phase tétragonal à cubique en l'équilibre a été prédite et les valeurs obtenues sont cohérentes avec les valeurs expérimentales. Les propriétés élastiques de BaTiO_3 dans différentes phases ont été calculées à partir de calculs de premier principe [16].

Piskunov et al ont utilisé la méthode de la combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) qui combinée à six différentes corrélations d'échange fonctionnelles pour calculer les propriétés globales et la structure électronique de la phase cubique des cristaux de pérovskites [17]. Ils ont également calculé la bande interdite optique pour BaTiO_3 et PbTiO_3 . Néanmoins, quelques des études ab-initio mentionnées par [18,19] discutent des calculs des constantes élastiques pour les cristaux de pérovskites. La transformation de phase induite par la pression du titanate de baryum de rhomboédrique à orthorhombique, d'orthorhombique à tétragonal et de tétragonal à cubique à 0 K a été rapportée à 5.6 et 7.5 GPa respectivement.

Bandura et al [20] ont réalisé une première étude de principe des propriétés thermodynamiques de la phase rhomboédrique de BaTiO_3 au moyen d'une approximation quasi-harmonique. Ils ont considéré la fonction hybride d'échange-corrélation de PBE0 pour l'estimation de la capacité thermique à pression nulle et à température de 0 à 200 K [21].

Dans ce travail, nous allons étudier des composés de ATiO_3 ($A=\text{Ba et Pb}$) à partir de structure NaCl (B1) sous pression. Cette étude inclut également les propriétés de l'état fondamental, telles que le paramètre du réseau (a_0), le module de compressibilité (B_0) et sa

dérivée de pression (B_0') d' ATiO_3 . Ce mémoire de master est organisé en trois chapitres comme suit : tout d'abord, le premier chapitre est consacré à un rappel des méthodes de physique quantique et le principe de la densité de la fonctionnelle DFT et l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE. Dans le deuxième chapitre, nous rappelons les propriétés physiques, électronique, élastique et thermodynamique. Ensuite, dans le troisième chapitre, nous expliquons la méthode de calcul d'Espresso Quantum et nous présentons les résultats obtenus avec les discussions et interprétation des propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques de BaTiO_3 et PbTiO_3 . Finalement, notre modeste travail est achevé par une conclusion générale de cette étude.

Références

- [1] J.F.Scott, C.A.Paz de Araujo, *Science*. 246, 1404(1986).
- [2] Z.K.Liu,Z.G.Mei,Y.Wang,S.L.Shang,*Phil.Mag.Lett.*399e 407 (2012).
[.https://doi.org/10.1080/09500839.2012.683541](https://doi.org/10.1080/09500839.2012.683541)
- [3]J.Goudiakas,R.G.Haire,J.J.Fuger,*J.Chem.Thermod.*22,577(1990).[https://doi.org/10.1016/0021-9614\(90\)90150](https://doi.org/10.1016/0021-9614(90)90150).
- [4]. T. P. Dougherty, G. P. Wiederrecht, K. A. Nelson, M. H. Garrett, H. P. Jensen, and C. Warde, *Science* **258**,770 (1992).
- [5]. Z. Li, M. Grimsditch, and S. K. Chan, *Ferroelectrics***159**, 121-126 (1994).<https://doi.org/10.1080/00150199408007559>.
- [6]. G. H. Kwel, A. C. Lawson, S. J. L. Billinge, and S. W. Cheong, *J. Phys. Chem.* **97**, 2368 (1993). <https://doi.org/10.1021/j100112a043>.
- [7].G. Shirane, H. Danner, R. Pepinsky, *Phys. Rev.* **105**, 856 (1957).<https://doi.org/10.1103/PhysRev.105.856>.
- [8]. M. Uludogan, T. Cagin, and W. A. Goddard, III, in: *Perovskites Materials*, MRS Proceedings (Eds. K. Poepelmeier, A. Navrotsky, R. Wentzcovitch), Vol. **718**, MRS, Cambridge, UK 2002.
- [9].R.J.Nelmes, W.F. Kuhs, *Sol. State Commun.* **54**, 721 (1985).[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(85\)90595-2](https://doi.org/10.1016/0038-1098(85)90595-2)
- [10].R.E. Cohen, H. Krakauer, *Phys. Rev. B* **42**, 6416 (1990).<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.6416>.
- [11].Ph. Ghosez, X. Gonze, J.P. Michenaud, *Ferroelectrics*, **39**, 194 (1997).<https://doi.org/10.1080/00150199708016081>
- [12].N. Choudhury, E. J. Walter, A. I. Kolesnikov, C.K. Loong, *Phys. Rev. B* **77**, 13411 (2008).<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.134112>
- [13]. A. A. Adewale, A. Chik, T. Adam, O. K. Yusuff, S. A. Ayinde, and Y.K. Sanusi, *Comput. Cond. Matter.* **28**, e00562 (2021).<https://doi.org/10.1016/j.cocom.2021.e00562>.

- [14].R.A. Evarestov and A. V. Bandura, Journal of Computational Chemistry, **33**, 112 (2012).<https://doi.org/10.1002/jcc.22942>
- [15].Y. Liu, G. Xu, C. Song, Z. Ren, G. Han, and Y. Zheng, Materials Science and Engineering A **472**, 269 (2008).<https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.03.028>.
- [16]. J. J. Wang, F. Y. Meng, X. Q. Ma, M. X. Xu, and L. Q. Chen, Journal of applied physics **108**, 34107 (2010). <https://doi.org/10.1063/1.3462441>
- [17]. G. S. Piskunov, E. Heifets, R.I. Eglitis Bostel, Compt. Mate. Sci. **29**, 165 (2004).
- [18]. Ph. Ghosez, E. Cockyane, U.V. Waghmare, K.M. Rabe, Phys. Rev. B **60**, 836 (1999).<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.836>.
- [19].F. Cora, C.R.A. Catlow, Faraday Discuss. **144**, 421 (1999).
- [20].A. V. Bandura and R. A. Evarestov, J. Comput. Chem. **33**, 1123 (2012).
DOI: [10.1002/jcc.22942](https://doi.org/10.1002/jcc.22942)
- [21].S. H. Yoon, M. Y. Kim, C. H. Nam, J. W. Seo, S. K. Wi et al., Appl. Phys. Lett. **107**, 072906 (2015). <http://dx.doi.org/10.1063/1.4933275>

Chapitre I : Méthode de la physique quantique

Chapitre I : Méthode de la physique quantique

I.1. INTRODUCTION

Au début du 20^{ème} siècle, les physiciens ont découvert que les lois de la mécanique classique ne permettaient pas de décrire clairement le comportement de petites particules telles que les électrons, les noyaux ou les molécules. Toutes ces petites particules sont en effet régies par les lois de la mécanique quantique qui permet de calculer et de prédire les différentes propriétés physiques et chimiques des systèmes atomiques et moléculaires. Ces propriétés trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein de tels systèmes et qui peuvent être évaluées à l'aide des calculs de la dynamique moléculaire, de la mécanique statique et la structure de bande électronique. Ces dernières méthodes utilisent divers formalismes mathématiques afin de résoudre les équations fondamentales de la mécanique quantique [1].

I.2. Equation de Schrödinger a un électron

En mécanique quantique, l'équation de Schrödinger [2] décrit l'état d'un système solide ou moléculaire de N électrons en présence de N_n noyaux interagissant entre eux. Dans le cas indépendant du temps, l'énergie et la fonction d'onde multiélectronique sont déterminés par l'équation :

$$\mathbf{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{N_n}) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{N_n}) \quad (\text{I.1})$$

Avec

- H : L'opérateur hamiltonien non-relativiste total à plusieurs corps ;
- E : L'énergie du système ;
- Ψ : La fonction d'onde multiélectronique indépendante du temps des coordonnées électroniques et nucléaires ;
- $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$: Les coordonnées des électrons et/ou de leurs spins, et $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{N_n}$, les coordonnées des noyaux.

L'Hamiltonien de système s'écrit sous la forme suivante :

$$H = T_n + T_e + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} \quad (\text{I.2})$$

T_n et V_{nn} sont les opérateurs respectivement de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle des noyaux ; T_e et V_{ee} sont les opérateurs d'énergie cinétique et de l'énergie potentielle des électrons et V_{en} est l'opérateur de l'énergie d'interaction entre les électrons et les noyaux.

Nous devons donc être capable de prédire les propriétés physiques de tels systèmes (possédant N_n noyaux et N_e électrons) en résolvant l'équation de Schrödinger qui leur est associée. Mais en pratique le potentiel ressenti par chaque électron est imposé par le mouvement, non seulement des plus proches voisins mais également par l'ensemble des autres électrons du système réel. A titre d'exemple, un solide comporte typiquement de l'ordre de $\sim 10^{25}$ électrons de valence qui sont mutuellement en interaction et en déplacement dans le champ électromagnétique de $\sim 10^{24}$ cœurs d'ions qui sont également en interaction mutuelle. Ceci nécessiterait la résolution d'une équation de Schrödinger avec une fonction d'onde à plus de $\sim 10^{23}$ variables simultanées. On comprend qu'il n'est pas possible de résoudre cette équation et le recours à des approximations s'impose. Dans la suite du chapitre nous allons suivre l'acheminement des trois principales approches conduisant à la formulation et la mise en œuvre de la DFT, à savoir : 1° l'approximation de Born-Oppenheimer (premier niveau d'approximation); 2° l'approximation Hartree-Fock ou le formalisme de la DFT (deuxième niveau d'approximation); 3° les approximations inhérentes à la résolution des équations (troisième niveau d'approximation) [3].

I.3. Approximation de Born-Oppenheimer

La première approximation appliquée dans la simplification de l'équation de Schrödinger (I.1) est l'approximation de Born-Oppenheimer [4]. Les calculs dans cette approximation est basée sur le fait que pour un système de particules en interaction, le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend pas en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (I.2) devient :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{en} \quad (\text{I.3})$$

Le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe à cause des interactions électrons- électrons. Ces simplifications ne suffisent pas pour résoudre le problème, donc on a recouru à d'autres approximations complémentaires.

I.4. Approximation de Hartree

1928, Hartree considère que chaque électron se déplace de façon indépendante dans le champ moyen créé par les noyaux et l'ensemble des autres électrons [5]. De ce fait, la fonction d'onde a Ne électrons se ramène à un produit de n fonctions d'ondes ψ_i à un seul électron [6]:

$$\psi(\mathbf{r}_i) = \psi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (\text{I.4})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à dire que le mouvement des électrons est supposé non corrélé.

I.5. Approximation de Hartree-Fock

Le défaut principal de l'équation de Hartree est qu'elle ne tient pas compte du principe de Pauli. Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant dit déterminant de Slater [7].

En principe l'AHF pose un problème du fait du caractère non local du potentiel d'échange.

De plus, cette méthode ne tient pas compte des effets de corrélation entre électrons de spins antiparallèles [8].

I.6. Densité électronique

La théorie de la fonctionnelle de la densité est en fait née en 1964 avec la publication par Hohenberg-Kohn et en 1965, par Kohn et Sham [Hohenberg-1964, Kohn-1965]. Elle consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions dans le système. L'idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamentale d'un système formé de

noyaux et d'électrons sont des fonctionnelles (fonction d'une fonction) de la seule densité électronique. La DFT est basée sur les deux théorèmes suivants [10,11].

I.6.1. Premier théorème de Hohenberg-Kohn

Pour un système de particules en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} Hohenberg et Kohn ont montré que ce dernier est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$ [10].

I.6.2. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn

Hohenberg et Kohn ont montré que : pour un potentiel et un nombre d'électrons N donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(r)$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$, avec :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (I.5)$$

I.6.3. Equations de Kohn et Sham

Kohn et Sham [11] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif. Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif. Constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif (V_{eff}) et le système réel à plusieurs. Alors que, l'équation de Schrödinger devient selon l'approche de Kohn et Sham sous la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2me} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] |\varphi_i(\mathbf{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\mathbf{r})\rangle \quad (I.6)$$

V_{ee} : Le potentiel effectif s'écrit :

$$V_{eff} = V_{ext} + \int \frac{\rho(r')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}$$

Le potentiel d'échange-corrélation V_{xc} est alors donné par la dérivée fonctionnelle de l'énergie E_{xc} par rapport à la densité ρ .

$$\mathbf{V}_{xc}(\mathbf{r}) = \partial E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]/\partial \rho(\mathbf{r}) \quad (\text{I.7})$$

De plus, la densité $\rho(r)$ est une somme de l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{I.8})$$

La résolution des équations de Kohn-Sham se fait de manière auto-cohérente. On injecte une densité de départ dans le cycle auto-cohérent pour calculer les fonctionnelles de la densité initiale on résout les équations de Kohn-Sham et les solutions φ_i sont réinjectées pour le calcul d'une nouvelle densité. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

I.6.4. Principe du cycle auto-cohérent

1. On commence par une densité initiale de départ ρ_0 pour la première itération.
2. Á partir de ρ_0 , on calcule le potentiel effectif $V_{\text{eff}}[\rho(r)]$.
3. On résout les équations de Kohn-Sham en déterminant les $\phi_i(r)$ des états occupés.
4. On calcule la nouvelle densité ρ : $\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\Phi(r)|^2$.
5. On compare cette densité calculée ρ avec la densité de départ en vérifiant notre critère de convergence. Si elle ne le vérifie pas, on refait une autre itération (retourner à l'étape 1) mais en mixant la densité de sortie ρ avec la densité d'entrée.
6. On refait ce cycle auto-cohérent jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. On aboutit alors à la densité de notre état fondamental qui nous permettra de calculer d'autres propriétés.

Ce cycle auto-cohérent est représenté dans la figure suivante :

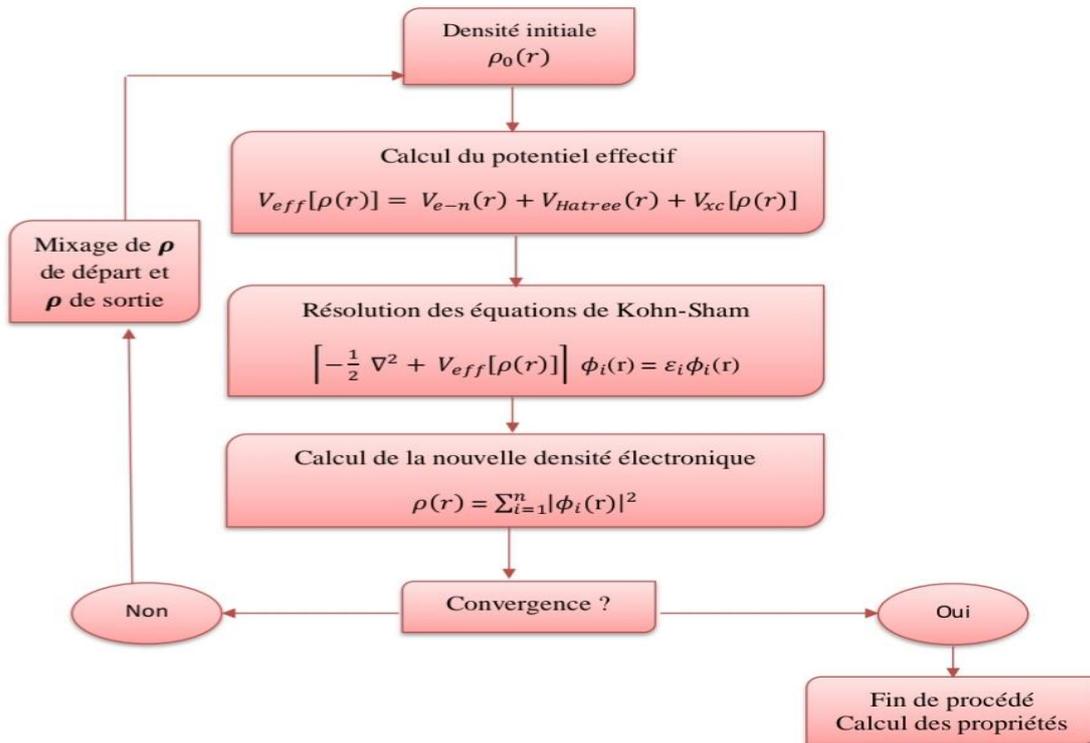


Figure I.1. Organigramme du cycle auto-cohérent.

I.7. Fonctionnelle d'échange-corrélation

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitélaire de Kohn-Sham demeure exacte dans son formalise. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle FHK $[\rho]$ et finalement à une énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho]$. A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation qui repose sur un certain nombre d'approximations [12,13] :

I.7.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) [14,15] considère le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point r . Ainsi, en un point r auquel correspond une densité $\rho(r)$, il sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité $\rho(r)$. L'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}^{LDA}[\rho]$ s'exprime alors de la manière suivant :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)].d^3r \tag{I.9}$$

Où : ϵ_{xc} représente l'énergie d'échange et corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité ρ . Elle peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et corrélation :

$$\mathbf{E}_{xc} = \epsilon_{xc}(\rho) + \epsilon_x(\rho) \quad [13]$$

Et on peut écrire l'expression suivante :

$$\mathbf{E}_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \cdot \{\epsilon_x[\rho(\mathbf{r})] + \epsilon_{corr}[\rho(\mathbf{r})]\} \cdot d^3\mathbf{r} \quad (\text{I.10})$$

LDA peut être formulée de manière plus générale prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, on parle alors d'approximation LSDA (Local Spin Density Approximation) [16].

I.7.2. L'approximation du gradient généralisée (GGA)

La plus grande source d'erreur de la LDA provient de l'énergie d'échange qui est souvent sous-estimée tandis que l'énergie de corrélation est souvent surestimée même si, en valeur absolue, sa contribution à l'énergie totale est plus petite. Ces deux erreurs ont tendance à s'annuler. Pour améliorer la précision des calculs DFT, nous avons besoin de meilleures approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation. Certains auteurs ont eu l'idée de définir une fonctionnelle de la densité qu'ils ont associée à ses dérivées propres dans le but de prendre en compte l'inhomogénéité du système. Dans un premier temps, la LDA fut traitée comme le premier terme d'un développement en série de Taylor :

$$\mathbf{E}_{xc}^{GEA}[\rho] = \int \epsilon_{xc}^{GEA}(\rho(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \int C_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{3/4}(\mathbf{r})} d\mathbf{r} + \dots \quad (\text{I.11})$$

Cette forme de fonctionnelle est l'approximation du gradient (GEA ou Gradient Expansion Approximation en anglais). Malheureusement, ceci donne de plus mauvais résultats que la LDA. Afin de corriger ces problèmes, la fonctionnelle ci-dessus a été modifiée pour la forcer à respecter les principales conditions aux limites. Nous obtenons alors l'approximation du gradient généralisée (GGA ou Generalized Gradient Approximation en anglais) à l'origine du succès de la DFT :

$$\mathbf{E}_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int \epsilon_{xc}^{GGA}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (\text{I.12})$$

Souvent les contributions pour l'échange et la corrélation sont développées séparément :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho(r)] = \varepsilon_x^{GGA}(\rho, \nabla\rho) + \varepsilon_c^{GGA}(\rho, \nabla\rho) \quad (\text{I.13})$$

Le problème majeur de la LDA provenant de l'échange, une attention toute particulière fut portée sur le développement de cette partie

$$\varepsilon_x^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \varepsilon_x^{LDA} - \int F(s(r)) \rho^{3/4}(r) dr \quad (\text{I.14})$$

Où F est une fonction du gradient de densité réduite (sans dimension).

Il existe de très nombreuses formalismes de la GGA, les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Perdew et Wang (PW91-GGA), Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE-GGA) et WC-GGA introduite par Wu et Cohen [13].

I.8. Pseudo potentiel

La méthode du pseudo-potential [17,18] est une technique de calcul très utilisée dans l'étude des structures de bandes. Cette méthode s'est avérée, depuis son introduction, très efficace dans l'investigation et la compréhension des propriétés électroniques des solides. La méthode de pseudo-potential fût introduite par Fermi en 1934 pour étudier les états atomiques des couches minces. Dans l'année suivante, Hellman proposa que cette méthode puisse être utilisée pour obtenir les niveaux énergétiques des atomes des métaux alcalins. Cependant, c'est à partir de 1950 que son utilisation fut généralisée et ceci grâce à Phillips et Kleinman en 1959 qui se sont basés sur la méthode des ondes planes orthogonalités (O.P.W).

Références

- [1] M.B .Nadhira.Thèse de doctorat ;Université de Sétif 1(2018).
- [2] E. Schrödinger, Phys. Rev. 28, 1049 (1926).
- [3] AMISI. Safari.thèse de doctorat;Université de liége(2013).
- [4] M. Born and R. Oppenheimer, Annalen der Physik 389, 457 (1927)
- [5] D.Vogel, P.Krueger, and J. Pollmann,Phys.Rev.B55, 12 836(1997).
- [6]M.CHENINE.Djohar.Thèse de doctorat;Université de ABDELHAMID IBN BADIS DE MOSTAGHANEM(2019).
- [7] KHAIAT Mohamed.Mémoire Présenté pour L'obtention Du Diplôme De Master;université De MOHMED BOUDIAF-M'SILA(2019).
- [8] MOKRANE Setti.Thèse de doctorat ;Université DJILLALI LIABES SIDI BEL ABBES(2020).
- [9] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev.136 (1964) 864
- [10] W. Kohn, L .J. Sham, Phys. Rev .140 (1965) 1133.
- [11] W. Kohn and L.J. Sham, Physical Review 140, (1965) A1133.
- [12] S. Benotmane, Etude ab-initio des propriétés structurales, élastiques et électroniques de SrTiO₃, Mémoire de master, Université Tahar Moulay, Saida (2013).
- [13] A. Aaeid, Etude ab-initio et dynamique moléculaire des propriétés structurales et thermodynamiques de la calcite et witherite sous hautes pressions, Thèse de doctorat, Université de Lille1, France,(2010).
- [14] K. Schwarz and P. Blaha: Lecture Notes in Chemistry67 (1996) 139.
- [15] R.M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics (Plenum, New York) (1985).
- [16] Cours de master 2 « Modélisation quantiques des matériaux ».
- [17]. J. Chelikowsky, and M. L Cohen, Phys. Rev B.14 (1976) 552.
- [18]. I. V. Abarenkov, and V. Heine, Phil. Mag. 13 (1965) 529.

**Chapitre II: Propriétés
Structurales, Elastiques,
Electronique et
Thermodynamiques**

Chapitre II : Propriétés Structurales, Élastiques, Électronique et Thermodynamiques.

II. Introduction

Les pérovskites ATiO_3 appartiennent à une vaste famille de composés de formule générale ABO_3 dont la structure qui sont des composés ternaires, connus par leur propriété intéressante et leur multiple application. Ces propriétés changent d'une pérovskite à une autre selon la structure cristalline et leur composition chimique.

Les matériaux pérovskites exposent une variété de propriétés physico-chimiques, favorisant ainsi leur utilité dans de nombreux domaines d'application mémoires non volatiles, mémoires à accès aléatoire, doubleurs de fréquences, condensateurs, sonars piézoélectriques, capteurs ultrasoniques, technologie de puissance, radio communication, médecine, dispositifs piézoélectriques de surveillance et de sécurité.

II.1. Propriétés structurales

L'étude des propriétés structurales est une étape indispensable pour comprendre les propriétés des matériaux du point de vue microscopique, aux conditions normales et sous pression.

II.1.1 Structure Cristalline

La structure cristalline est complètement décrite par les paramètres de son réseau de Bravais, son groupe d'espace et la position des atomes dans la maille. Ces atomes se répètent dans l'espace sous l'action des opérations de symétrie du groupe d'espace et forment ainsi la structure cristalline. Cette structure est un concept fondamental pour de nombreux domaines de la science et de la technologie [1].

II.1.1.1 Structure de type chlorure de sodium (NaCl) ou phase (B1)

La phase B1 ou ce type de structure est constitué d'un nombre égal d'ions de sodium et d'ion de chlorure (Figure II.1), placé alternativement sur les points d'un réseau cubique simple, de telle façon que chaque ion possède six ions de l'autre espèce comme plus proches voisins. Son groupe d'espace est le Fm-3m de numéro 225. Le réseau de Bravais de cette structure est cubique à face centrée (**cfc**) dont la base comporte un atome de Na et un atome de Cl séparés par une demi diagonale du cube. On retrouve quatre fois cette base dans chaque cube élémentaire, les atomes ayant les positions suivantes [2]:

Cl : $(0, 0, 0)$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$; $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

Na : $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; $(0, 0, \frac{1}{2})$; $(0, \frac{1}{2}, 0)$; $(\frac{1}{2}, 0, 0)$.

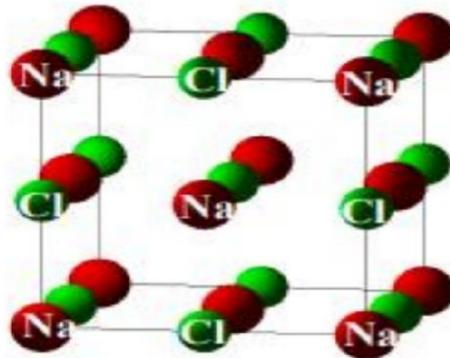


Figure II.1 : Représentation Schématique de la structure NaCl (B1).

II.1.1.2 Structure de type chlorure de césium (CsCl) ou phase (B2)

La structure chlorure de césium est représentée sur la figure II.2, c'est la phase B2. La maille primitive contient une seule molécule, les atomes étant placés aux positions $(0, 0, 0)$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ du réseau cubique simple. Chaque atome est le centre d'un cube d'atomes de l'espèce opposée, donc le nombre de coordination est huit [2]. Le groupe d'espace de cette structure est Pm-3m de numéro 221.

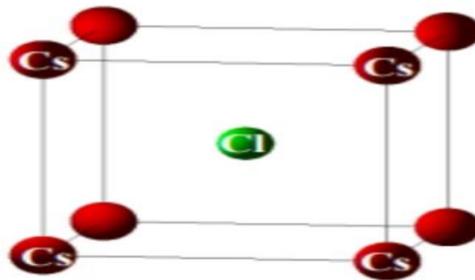


Figure II.2 : Représentation Schématique de la structure CsCl (B2).

II.1.1.3 Structure de type Zinc blende (sulfure de zinc) ou phase (B3)

La structure zinc-blende ressemble à celle du diamant. Elle peut être représentée par deux réseaux cubiques à faces centrées (CFC) imbriqués, décalés du quart de la diagonale du cube de la maille élémentaire, d'une quantité $(a/4, a/4, a/4)$, a est le paramètre de maille (paramètre cristallin), il indique la distance entre les atomes dans un cristal [3].

❖ Les coordonnées des atomes de Zn sont $(0, 0, 0)$.

- ❖ Les coordonnées des atomes de S sont (1/4, 1/4, 1/4).



Figure II.3 : Représentation schématique de la structure Zinc Blende (B3).

II .1.1.4. Première zone de Brillouin

En physique de solide, la notion «Zone de Brillouin» est nécessaire pour décrire les propriétés physiques d'un cristal dans le quel la symétrie de translation joue un rôle important [4]. Cette théorie permet de préciser la distribution des niveaux d'énergie et la maille primitive de Weigner Seitz qui représente la première zone de Brillouin [5]. Cette maille élémentaire du réseau réciproque qui est le plus petit volume. Pour la structure de type zinc blende, la première zone de Brillouin a la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube (Figure II.4), et elle présente un centre de symétrie à l'origine noté : Γ , et les axes ou bien les lignes de haute symétrie sont : Δ , Λ , Σ . Les points de croisement de chacun de ces axes avec les frontières de la première zone de Brillouin sont les points de haute symétrie et ils jouent un rôle majeure dans la théorie de structure de bande [6].

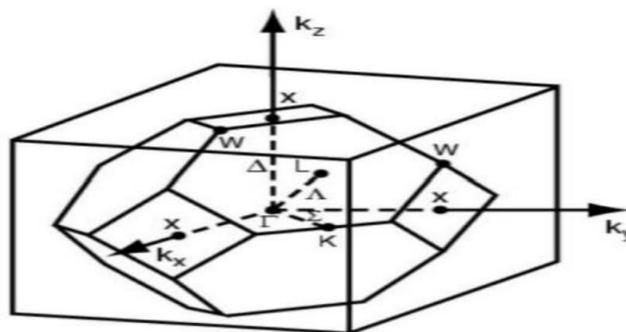


Figure II.4 : Zone de Brillouin de la Structure (NaCl, zinc –blende) [7].

II.1.1.5. Points de hautes symétries

Ils sont définis comme suit :

Γ : représente le centre de la première zone de Brillouin avec les coordonnées $K_x = K_y = K_z = 0$.

X : ce point est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes K_x, K_y, K_z ou avec l'une des faces carrées. Nous avons donc :

$$K_x = \frac{2\pi}{a} (\pm 1, 0, 0)$$

$$K_y = \frac{2\pi}{a} (0, \pm 1, 0)$$

$$K_z = \frac{2\pi}{a} (0, 0, \pm 1)$$

L : représente le centre d'une face hexagonale de l'octaèdre dont les coordonnées sont :

$$K_L = \frac{2\pi}{a} (1, 1, 1)$$

W : représente l'un des sommets des faces carrées et les coordonnées sont :

$$K_w = \frac{2\pi}{a} (0, \frac{1}{2}, 1)$$

Z : représente un point situé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de l'octaèdre avec les coordonnées :

$$K_z = \frac{2\pi}{a} (1, \frac{1}{2}, 1)$$

II.1.1.6. Lignes de haute symétrie

Δ : Cette ligne représente la direction $\langle 100 \rangle$. Elle relie le centre Γ au point X .

Σ : C'est un point appartenant au plan de symétrie $K_x = K_y$ ou $K_y = K_z$ ou $K_x = K_z$.

Λ : Cette ligne est la direction $\langle 100 \rangle$. Elle relie le centre de la zone (Γ) au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre.

II.2. Propriétés électroniques

II.2.1. Notion de bandes d'énergie

Les matériaux solides peuvent être classés en trois groupes que sont les isolants, les semi-conducteurs et les conducteurs. Les propriétés électriques d'un matériau sont fonction des populations électroniques des différentes bandes permises. La conduction électrique résulte du déplacement des électrons à l'intérieur de chaque bande. Sous l'action du champ électrique appliqué au matériau l'électron acquiert une énergie cinétique dans le sens opposé au champ électrique. Considérons à présent une bande d'énergie vide, il est évident de par le fait qu'elle ne contient pas d'électrons, elle ne participe pas à la formation d'un courant électrique. Il en est de même pour une bande pleine.

En effet, un électron ne peut se déplacer que s'il existe une place libre (un trou) dans sa bande d'énergie. Ainsi, un matériau dont les bandes d'énergie sont vides ou pleines est un isolant. Une telle configuration est obtenue pour des énergies de gap supérieures à $\sim 6\text{eV}$, car pour de telles énergies, l'agitation thermique à 300K, ne peut pas faire passer les électrons de la bande de valence à celle de conduction par cassure de liaisons électronique. Les bandes d'énergie sont ainsi toutes vides ou toutes pleines [8].

Un semi-conducteur est un isolant pour une température de 0 K. Cependant ce type de matériau ayant une énergie de gap plus faible que l'isolant ($\sim 1\text{eV}$), aura de par l'agitation thermique ($T = 300\text{K}$), une bande de conduction légèrement peuplée d'électrons et une bande de valence légèrement dépeuplée.

Sachant que la conduction est proportionnelle au nombre d'électrons pour une bande d'énergie presque vide et qu'elle est proportionnelle au nombre de trous pour une bande presque pleine, on déduit que la conduction d'un semi-conducteur peut être qualifiée de «mauvaise». Pour un conducteur, l'interpénétration des bandes de valence et de conduction implique qu'il n'existe pas d'énergie de gap. La bande de conduction est alors partiellement pleine (même aux basses températures) et ainsi la conduction du matériau est « élevée » [9].

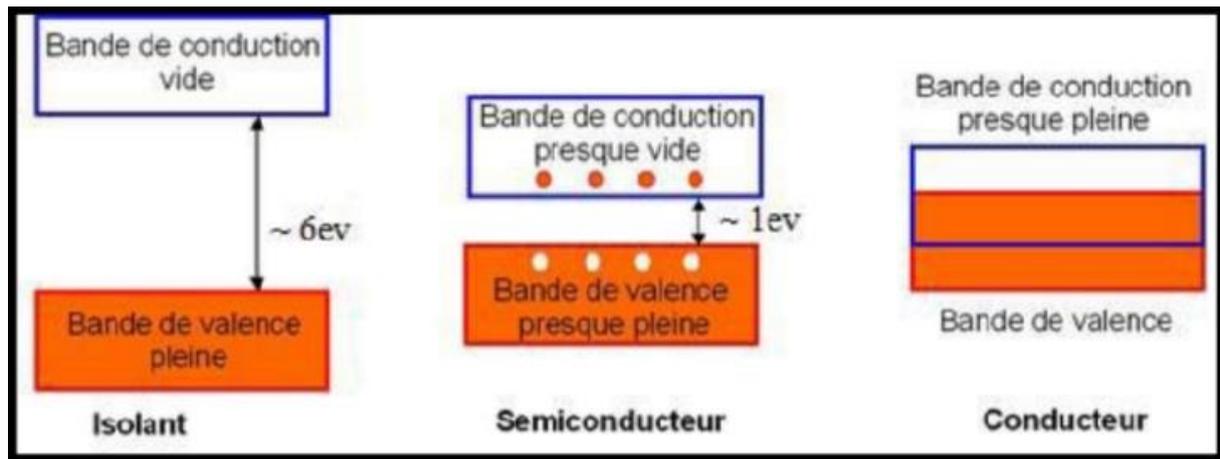


Figure II.5 : Bandes d'énergie de différents matériaux : isolants, semi-conducteurs et conducteurs [8].

II.2.2. Densité d'états

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique importante pour comprendre la nature de la structure de bandes électroniques. Elle quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. La plupart des propriétés de transport électronique sont déterminées sur la base de connaissance de la densité d'états. Elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau (calculant le taux d'occupation de chaque état électronique) et par conséquent le transfert de charge entre les orbitales et les atomes [10].

II.2.3. Statistique de Fermi-Dirac

II.2.3.1. Niveau de Fermi

La valeur de l'énergie dite de Fermi E_F représente la limite entre les états libres et les occupés tels que tous les niveaux [11].

$E < E_F$ sont occupés et $E > E_F$ sont libres au zéro absolu.

L'agitation thermique des atomes donne de l'énergie aux électrons leurs permettent d'accéder aux niveaux supérieurs qui sont libres, comme dans le cas des conducteurs. Cette répartition électronique est régie par une probabilité d'occupation dite statistique de Fermi-Dirac décrite par la formule suivante :

$$F_{FD} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{KT}\right)} \quad (\text{II.1})$$

Avec $KT=2610^{-3}eV$ à 30K

II.3. Propriétés élastiques

Les propriétés mécaniques et élastiques des solides traduisent leurs réactions à l'intervention de certains facteurs extérieurs. Dans les cas les plus simples : la traction, la compression, etc. Outre les interventions mécaniques, on peut trouver des contraintes dues à des facteurs liés à la température ou le champ magnétique [12].

Ces propriétés sont déterminées, en premier lieu, par les forces de liaisons entre les atomes ou les molécules constitutives d'un solide. Si la déformation d'un cristal soumis à une contrainte est faible, sa déformation est linéaire par rapport à cette contrainte. Lorsque la contrainte est supprimée, le solide revient à son état initial de manière réversible, ce comportement est dit "élastique". De plus, on observe que la quantité de déformation est proportionnelle aux contraintes appliquées. Au niveau microscopique cela implique que le tenseur de déformation d'un cristal est relié au tenseur de la contrainte par la loi de Hooke (une loi linéaire) [12].

II.3.1. Constantes élastiques et critères de stabilité

L'étude de la dépendance en pression des constantes élastiques peut nous donner des informations sur l'instabilité mécanique qui est associée avec la transition de phase. A partir d'une certaine valeur de pression, un nouvel arrangement atomique devient impératif et une nouvelle structure est plus appropriée que la structure courante. Les critères de stabilité de BORN sont un ensemble de conditions qui doivent être satisfaites par les constantes élastiques pour que le cristal soit stable. Pour le système cubique ces critères sont donnés par les équations suivantes [13] :

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

Par la suite, il s'est avéré que les critères de Born ne sont valables que dans le cas de pression nulle. Les critères de stabilité sont ensuite généralisés pour donnés un ensemble de conditions valables à pression non nulle, et qui se ramènent aux conditions de Born à pression nulle. Ces critères généralisés pour le système cubique sont donnés maintenant par les équations suivantes.

$$K = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12} + P) > 0 \quad (\text{II.2.1})$$

$$G = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12} - 2P) > 0 \quad (\text{II.2.2})$$

$$G' = C_{44} - P > 0 \quad (\text{II.2.3})$$

II.3.2. Modules d'élasticité

II.3.2.1. Module de compression (compressibilité)

Lorsqu'un corps est soumis à une pression hydrostatique P , la déformation est définie par $(\frac{\Delta V}{V})$ et le module de compression B donné par [14] :

$$B = -\frac{P}{\Delta V/V}$$

Pour un matériau à symétrie cubique ce module est donné par :

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

II.3.2.2. Module de Young

Le module de Young E (en unité de pression) est un rapport entre la contrainte de traction appliquée et la déformation que subit un matériau. Ce paramètre s'exprime selon l'équation [15] :

$$E = \frac{\delta}{\varepsilon} \quad (\text{II.3})$$

Où δ est la contrainte (en unité de pression) et ε est l'allongement relatif ou la déformation (adimensionnel).

II.3.2.3. Module de cisaillement

Le module de cisaillement μ est le rapport entre la contrainte de cisaillement (contrainte tangentielle) appliquée δ et l'angle de déformation résultant θ . C'est une grandeur propre à chaque matériau et intervient dans la caractérisation des déformations causées par les efforts de cisaillement [16]:

$$\mu = \frac{\delta}{\theta} \quad (\text{II.4})$$

Pour un matériau isotropique, le module d'Young E s'exprime en fonction du module de rigidité B et du module de cisaillement par cette expression [17]:

$$E = \frac{9B\mu}{(9B+\mu)} \quad (\text{II.5})$$

II.3.2.4. Module de Poisson

Le coefficient de Poisson ν caractérise la contraction du matériau perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué selon l'équation suivante [17]:

$$\nu = \frac{(l_0 - l)/l_0}{(L_0 - L)/L_0} = - \frac{\Delta l/l_0}{\Delta L/L_0} = - \frac{\epsilon_{yy}}{\epsilon_{xx}} \quad (\text{II.6})$$

Figure (II.6) montre la contraction du matériau perpendiculairement à l'effort appliqué :

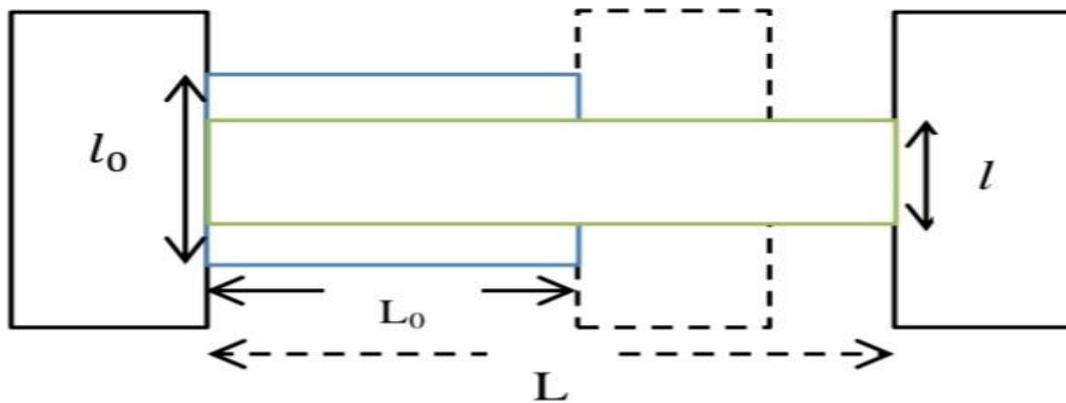


Figure II.6 : Illustration de la contraction d'un matériau.

Où l_0 , L_0 sont la largeur et la longueur initiale, l et L la largeur et la longueur après la traction. Pour un matériau isotropique, le coefficient de Poisson ν s'exprime en fonction du module de rigidité B et du module de cisaillement μ par cette expression [17]:

$$\nu = \frac{3B-2\mu}{2(3B+\mu)} \quad (\text{II.7})$$

II.3.2.5. Rapport B/G

Pour déterminer si un matériau est fragile ou ductile, Pugh [18], a proposé la relation empirique ($B/G = 1.75$) reliant le module de compressibilité B au module de cisaillement. Pour ($B/G > 1.75$), le matériau est ductile, autrement, pour ($B/G < 1.75$), le matériau est fragile [19].

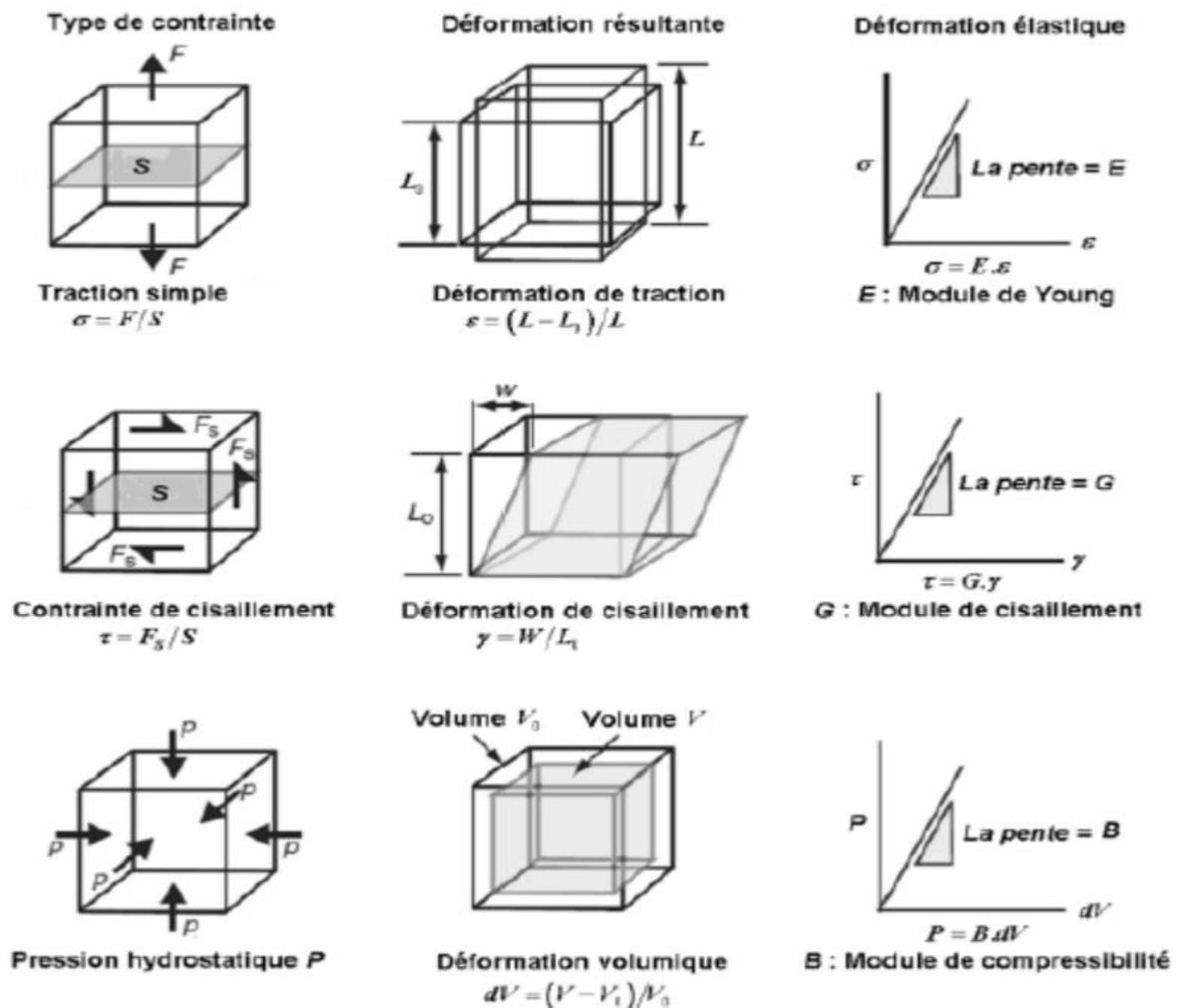


Figure II.7 : Représentation Schématique des différents modules d'élasticité isotropes : Module de Young E, module de compressibilité B et module de cisaillement G [19].

II.4. Propriété thermodynamique

Les propriétés thermodynamiques sont très importantes pour expliquer certaines caractéristiques des semi-conducteurs en particulier à des températures et pressions élevées.

La thermodynamique est la science qui étudie les phénomènes où intervient la grandeur « température ». Un seul atome dans un récipient a un mouvement décrit par les lois usuelles de la mécanique. Si, au contraire, on met un ensemble d'atomes et qu'on constitue un gaz, les lois de la mécanique restent certes valables, mais en plus apparaît un concept nouveau : celui de température du gaz T. La température n'existe que pour les systèmes comprenant un grand nombre de particules [20].

En thermodynamique, l'existence de T est simplement constatée et admise puis exploitée à partir de principe d'énoncé très général. La thermodynamique est donc une science phénoménologique. Les variables de base en thermodynamique sont des variables macroscopiques : P (pression), T (température), [21].

II.4.1. Notion des phonons

Les atomes d'un cristal ne sont pas fixes. Sous l'effet de la température ou d'une excitation électromagnétique, ils oscillent par rapport à une position d'équilibre (stable). Si un noyau se déplace, il en résulte une modification du nuage électronique qui est due à un effet d'écran (force de rappel de la part des atomes voisins pour le ramener à cette position). Si les amplitudes d'oscillations sont faibles, on dit qu'elles sont harmoniques c'est-à-dire que les forces sont proportionnelles aux déplacements (loi de Hooke) [22].

Le phonon est une notion de mécanique quantique faisant appel au concept de dualité onde-corpuscule. Selon le contexte expérimental le phonon peut se manifester soit comme une onde, soit comme un paquet élémentaire. Si l'étude des phonons prend une part importante dans la physique de la matière condensée, c'est qu'ils jouent un rôle important dans un grand nombre de propriétés physiques (telle que la conductivité thermique) des solides [22]. Les phonons sont alors l'équivalent en mécanique quantique d'une catégorie particulière de mouvements vibratoires connus sous le nom de modes normaux de vibration en mécanique classique. Un mode de vibration est dite normal, si dans lequel tous les éléments du réseau vibrent à la même fréquence. Ces modes ont une grande importance, notamment parce que tout mouvement de type vibratoire dans un solide peut être représenté comme la superposition d'un certain nombre de modes normaux de vibration de fréquences différentes (ν) : ils peuvent être compris comme les vibrations élémentaires du réseau, où chaque atome le formant peut être vue comme un oscillateur harmonique [22].

II.4.2. Quelques équations fondamentales de la thermodynamique

II.4.2.1. Dilatation thermique

La dilatation thermique est la conséquence directe de la variation de la distance moyenne séparant les atomes (ou molécules) d'une substance suite à la variation de la température. Plus précisément, ce sont les amplitudes de vibration des atomes, dans la structure cristalline des solides, qui changent. La variation dans une seule dimension d'un solide (longueur, largeur, ou épaisseur) est appelée dilatation linéaire. Celle-ci peut être différente suivant les différentes

directions, toute fois, si la dilatation est la même dans toutes les directions, elle est dite isotrope. Le coefficient de dilatation thermique d'un solide noté α est l'aptitude d'un matériau soumis à une variation de température à se dilater ou à se contracter (amplitude des vibrations atomiques de la structure) ou la tendance de la matière à changer de taille avec une température variable. Plus le coefficient de dilatation est faible, moins le matériau ne se déformera.

L'origine de la dilatation thermique d'un corps est due aux effets de termes anharmoniques de l'énergie potentielle, liée à la distance moyenne entre les atomes d'une paire, à une température T . quand un matériau est uniformément chauffé, il subit une déformation, qu'est proportionnelle à la variation de température pour une petite variation de celle-ci autour d'un point de fonctionnement considéré. Ceci permet d'introduire un tenseur de dilatation thermique. Ce tenseur donc peut s'écrire comme suit [23] :

$$\varepsilon_{ij} = \alpha_{ij}\Delta T \quad (\text{II.8})$$

ε_{ij} : Est la déformation.

α_{ij} : Sont les coefficients de la dilatation thermique.

ΔT : Est la variation de la température.

II.4.2.2. Loi de Dulong-Petit

Pour les solides cristallins, la loi Dulong-Petit dit que la capacité thermique massique sans dimension (c.-à-d. divisée sur R où, R est la constante des gaz parfaits) assume la valeur 3. Effectivement, pour les éléments chimiques métalliques solides à température ambiante, les capacités thermiques vont de 2.8 à 3.4 (le béryllium étant une exception notable à 2.0) [24].

Il faut noter que la capacité thermique théorique maximum pour des gaz multi-atomiques de plus en plus grand à des hautes températures, approche aussi la limite Dulong-Petit de $3R$ (toujours R ici est la constante des gaz parfaits), tant que c'est calculé par mole d'atomes, mais pas par molécules. La raison est que les gaz avec des molécules larges, en théorie ont quasiment la même capacité thermique à haute température que les solides, manquant seulement la (petite) contribution de la

capacité thermique qui vient de l'énergie potentielle qui ne peut pas être stockée entre les molécules distinctes dans un gaz [24].

A toute température, la chaleur spécifique c_v est usuellement exprimée en fonction la température de Debye θ_D . Dans l'approximation harmonique, et à basse température, la relation relie les deux précédentes quantités peut s'écrire sous la forme [25,26] :

$$C_v = 234 n k_B (T/\theta_D)^3 \quad (\text{II.9})$$

Où : n est le nombre d'atomes de l'échantillon, k_B c'est la constante de Boltzmann, T c'est la température, et θ_D c'est la température de Debye.

Références

- [1] BOUCENNA Sara. MEMOIRE de MAGISTER ; Université Ferhat Abbas–SETIF.
- [2] C. Kittel, Physique de l'état solide, 7th édition (Dunod, Paris 1998).
- [3] M. Berkat, "Étude et simulation d'une structure à base de $\text{GaSb}_{1-x}\text{Nx}$ /GaSb pour la détection," Mémoire de Master, Université Saad Dahlab, Blida, (2016).
- [4] V. Fock, Z. phys. 61, 126 (1930); 62, 795 (12927).
- [5] Slater, J. C. (1930), Rev. 35, 210.
- [6] J. M. Drolot, J. P. Bailon, J. Masounave, des matériaux, édition de l'école polytechnique de Montréal.
- [7] C. Ortolland, "Étude des effets des contraintes mécaniques induites par les procédés de fabrication sur le comportement électrique des transistors CMOS des nœuds technologiques 65nm et en deçà", Thèse de doctorat, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2006).
- [8] I. Chadli (2017), Synthèse et caractérisation des sels précurseurs Par la méthode sol-gel, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra.
- [9] Y. Berhail (2019), Étude par DFT des propriétés structurales, électroniques et élastiques de l'oxyde HoMnO_3 , Mémoire de fin d'étude en Master, Université Med Khider, Biskra.
- [10] KARA MOHAMED Wahiba Les Structures de bandes électroniques et les propriétés relatives aux semi-conducteurs quasi binaires $(\text{GaP})_{1-x} (\text{ZnSe})_x$ UNIVERSITE MOHAMED KHIDER DE BISKRA (2012).
- [11] R. Haichour, "Étude des propriétés structurales et élastiques sous haute pression de SrTiO_3 ," Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas, Sétif, (2011).
- [12] J. Wang, S. Yip, Phys. Rev. Lett. 71, (1993) 4182.
- [13] F.ARAB " Effet de la pression sur les propriétés structurales et élastiques du MgSe ", Université Ferhat Abbas–SETIF (2007).
- [14] L. Bendjaballah, "Calcul numérique du module d'Young d'un matériau homogène et isotrope basé sur la théorie des poutres," Mémoire de Magister, Université Mentouri, Constantine, (2010).
- [15] S. Bouras, "Étude des propriétés physiques des composés semi-conducteurs $\text{A}_2\text{Pt}_6\text{H}_6$, (A=K, Rb, Cs), NaXIrH_6 (X= Ca, Sr, Ba) et $\text{Bex Mg}_{1-x} \text{SyTezSe}_{1-y-z}$ par ab initio," Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif 1, (2015).
- [16] B. Wachtman, W. Roger Cannon, and M. John Matthewson, "Mechanical properties of ceramics," John Wiley & Sons, Inc. (2009).

- [17] K Hadadi, Thèse de doctorat, université de Sétif (2013).
- [18] S. F. Pugh, Philos. Mag.45, 823(1954).
- [19] Elie. Belorizky et Wladmir. Gorecki, Introduction a la mécanique statistique, OFFICE PUBLICATIONS UNIVERSITAIRES (1993).
- [20] Mémoire de magister M. Souadkia 2007.
- [21] A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez, V. Luana, Comput. Phys. Commun. 182, 2232 (2011).
- [22] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C.Allan, T.A.Arais.
- [23] S. K. Obwoya, Polycopié de cours, Physique du solide, Université Virtuelle Africaine, http://en.wikipedia.org/wiki/Creative_Commons.
- [24] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Solid State Physics, 8th ed, Saunders College Publishing (1976).
- [25] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 8th edition, John Wiley & Sons, New York (2005).
- [26] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, Compute. Phys. Commun. 158 (2004) 57.
- [27] Blanco, M. A., Penda's , A. M., Francisco, E., Recio, J. M., and Franco, R. (1996). Thermodynamical properties of solids from microscopic theory : applications to MgF_2 and Al_2O_3 . Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 368, 245-255.
- [28] Gonze, X., Amadon, B., Anglade, P. M., Beuken, J. M., Bottin, F., Boulanger, P., ..and Deutsch, T. (2009). ABINIT: First-principles approach to material andnanosystem properties. Computer Physics Communications, 180(12), 2582-2615.
- [29] S.A.B. I.N. Frantsevich, F.F. Voronov, I.N. Frant, Naukova Dumka, Kiev, 1983.

Chapitre III : Résultats et Discussions

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1. Introduction

L'objectif de notre travail est d'étudier les propriétés structurales, élastiques et électroniques et thermodynamiques des composés BaTiO_3 et PbTiO_3 . Ces derniers appartiennent à la famille des pérovskites qui ils se cristallisent avec une structure cubique. En utilisant l'approche pseudo potentiel et les ondes planes qui sont basées sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT).

III.2. Description de code utilisé dans les calculs

III.2.1. Code Quantum Espresso

Quantum ESPRESSO [1] est un code de calcul, pour les propriétés structurales, électroniques et élasticités de matériaux. Il est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité d'une base d'ondes planes et les pseudo-potentiels. Ce code est utilisé des conditions aux limites périodiques qui permettent de traiter les systèmes cristallins ainsi, les systèmes finis sont aussi traités en utilisant des super-cellules. Il peut être valable bien pour les métaux que pour les isolants. Les cœurs atomiques peuvent être représentés par des pseudo-potentiels à norme conservés (NCPPs), Ultra soft (USPPs). Plusieurs fonctions d'échange-corrélation sont disponibles (LDA, GGA, ou plus avancée Hubbard U corrections, meta-GGA et fonctionnelles hybrides).

III.2.2. Algorithme Thermo_PW

Thermo_PW est un ensemble de pilotes Fortran de calcul parallèle et/ou automatique des propriétés des matériaux en faisant appel à des routines du code Quantum ESPRESSO. A l'aide du code Thermo_PW, nous pouvons faire des calculs de diverses propriétés des matériaux solides tels que les métaux, les semi-conducteurs, etc. Parmi les propriétés qu'on peut étudier avec le code Thermo_PW comme les propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques, élastiques, vibrationnelles.....etc.

III.3. Détails de calcul

Dans ce travail, nous avons effectué des calculs ab-initio à l'aide de la DFT, en utilisant le pseudo-potentiel pour les électrons de valence qui implanté par logiciel Quantum Espresso, ce code permet de calculer les propriétés structurales et électroniques. Nous avons utilisé le code THERMO_PW [2] pour calculer les constantes élastiques. Les propriétés thermodynamique

des différents composés sont calculées par le code Gibbs [3-4]. La description de l'énergie d'échange et de la corrélation fonctionnelle est effectuée par l'intermédiaire de l'approximation de gradient généralisé (GGA) paramétrée par Perdew, Berke et Erenzehof (PBE) [4]. En cherchant l'énergie de coupure (Cutoff Energy (*E_{cutoff}*)) qui joue un rôle très important d'obtenir une bonne convergence qui vaut à 50 Ry avec les k-points ($k_x k_y k_z = 8 \times 8 \times 8$) correspondant au nombre total de 512 k points dans la zone réduite de Brillouin et en phase B1 ou structure de type NaCl « rock-salt ».

III.4. Tests de convergence

Dans la méthode pseudo-potentielle, deux paramètres essentiels sont à raffiner pour décrire de manière efficace le système étudié. Le premier étant l'énergie de coupure (*E_{cutoff}*). Ainsi, le second est le nombre de points nk, dans la première zone de Brillouin. Le produit de ces trois nombres est constitué les points irréductibles qui peuvent être réduits par des opérations de symétrie. Les bonnes valeurs de *E_{cutoff}* et de nk sont obtenues de la manière suivante : en premier étape, nous fixons *E_{cutoff}* à la valeur 50 Ry et nous faisons varier les valeurs de nk de 2 à 10. Puis, pour chacune de ces valeurs nous calculons l'énergie totale du système, la valeur appropriée de nk conduisant à la convergence la valeur de l'énergie totale. Dans notre cas, la valeur choisie est égale à 8 ce qui correspond à 512 points dans la première zone de Brillouin.

Similairement, la valeur de *E_{cutoff}* est obtenue, en fixant nk à la valeur 8 et en faisant varier *E_{cutoff}* de 20 à 50 Ry. Pour chacune de ces valeurs nous calculons l'énergie totale correspondante. Ainsi, nous trouvons à une valeur de *E_{cutoff}* = 50 Ry est suffisante pour assurer la convergence de l'énergie totale. Une fois les valeurs de nk et de *E_{cutoff}* étant choisies, nous pouvons lancer les calculs de simulation de différentes propriétés de l'ATiO₃ (A= Ba et Pb).

III.5. Propriétés structurales

Les deux composés étudiés ATiO₃ (A=Ba et Pb), ils se cristallisent en structure B1, de groupe de symétrie « Pm3m » de numéro 221, ce réseau de bravais est cubique et il décrit par $a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Cette structure est composée par les atomes A et Ti et 3O qui ils sont localisés aux positions suivantes : A sont placés aux sommets du cube (0, 0,0) avec un nombre de coordination 12, Ti sont placés au centre de cube $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ de charge plus

importante avec un nombre de coordination 6 et les anions O situés au centre de chaque face du cube ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$) ($\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$) ($0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$). La configuration électronique de chaque élément est :

[Ti]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$.

[O]: $1s^2 2s^2 2p^4$.

[Ba]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^2$.

[Pb] $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$

Le réseau cristallin de la structure pérovskite idéale est cubique simple centre symétrique, c'est une structure tridimensionnelle qui se présente sous la forme d'un empilement relativement compact qui interdit quasiment la formation de compositions interstitielles.

Les figures III.1.2 présentent la structure cristalline de BaTiO₃ et PbTiO₃.

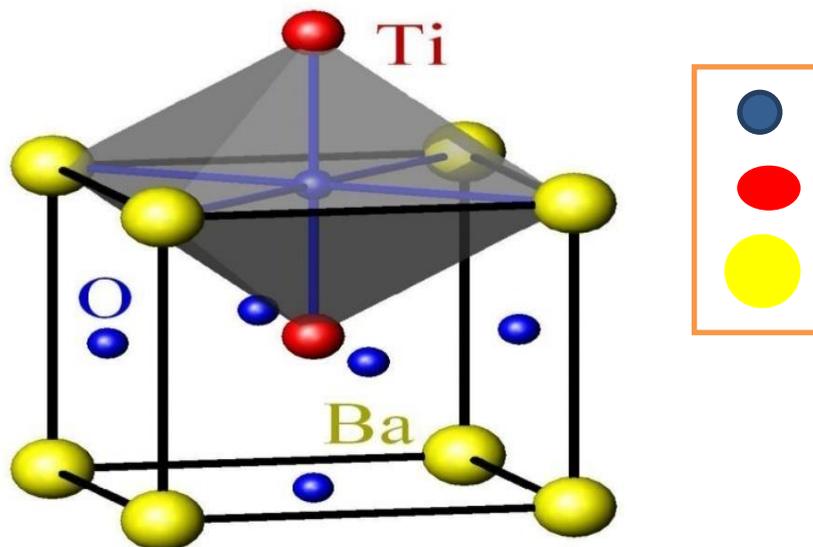
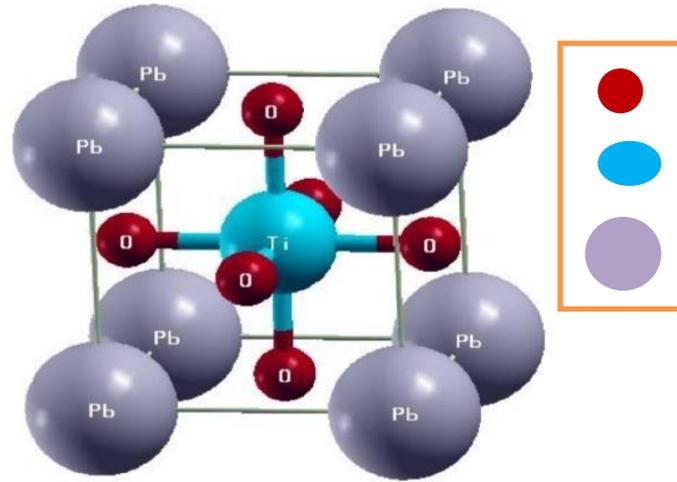


Figure III.1 : Structure cristalline de BaTiO₃

Figure III.2 : Structure cristalline de PbTiO₃

III.5.1. Optimisation des paramètres du potentiel

Afin de déterminer les propriétés structurales telles que le paramètre du réseau (a), le module de compressibilité (B) et sa dérivée par rapport à la pression (B') de nos matériaux, nous avons calculé l'énergie totale pour différents volumes pour chaque composé BaTiO₃ et PbTiO₃ à l'équilibre. Les valeurs obtenues des énergies par l'approximation GGA-PBE sont tracées en fonction du volume de maille. Puis nous avons interpolé ces énergies en utilisant l'équation d'états de Birch-Murnaghan suivante [6] :

$$E(v) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 \times B'_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (\text{III.1})$$

Où : V_0 est le volume de la maille à l'équilibre.

B_0 est le module de compressibilité donné par la relation :

$$\mathbf{B} = \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} = \frac{4}{9a} \frac{\partial^2 E}{\partial a^2} \quad (\text{III.2})$$

Avec $E(V_0)$: l'énergie au volume d'équilibre. B'_0 : la dérivée du module de compressibilité en fonction de la pression P à une pression nulle s'écrit par [7] :

$$\mathbf{B}'_0 = \frac{\partial B}{\partial P} \text{ à } P = 0 \text{ GPa, d'où la constante du réseau devient comme suit}$$

$$\mathbf{a} = \mathbf{a}_0 \left[1 + p \left(\frac{B'_0}{B_0} \right) \right]^{-1/3B'_0} \quad (\text{III.3})$$

Les deux termes B et B'_0 sont évalués par l'ajustement d'une équation d'état $P(V)$ ou $E(V)$ des données expérimentales ou théoriques. Le paramètre du réseau à l'équilibre " a_0 " est équivalent au minimum de la courbe $E(V)$. La variation de l'énergie totale en fonction du volume par l'approximation GGA-PBE des composés $BaTiO_3$ et $PbTiO_3$ en phase B1 est illustrée aux figures III.3.4.

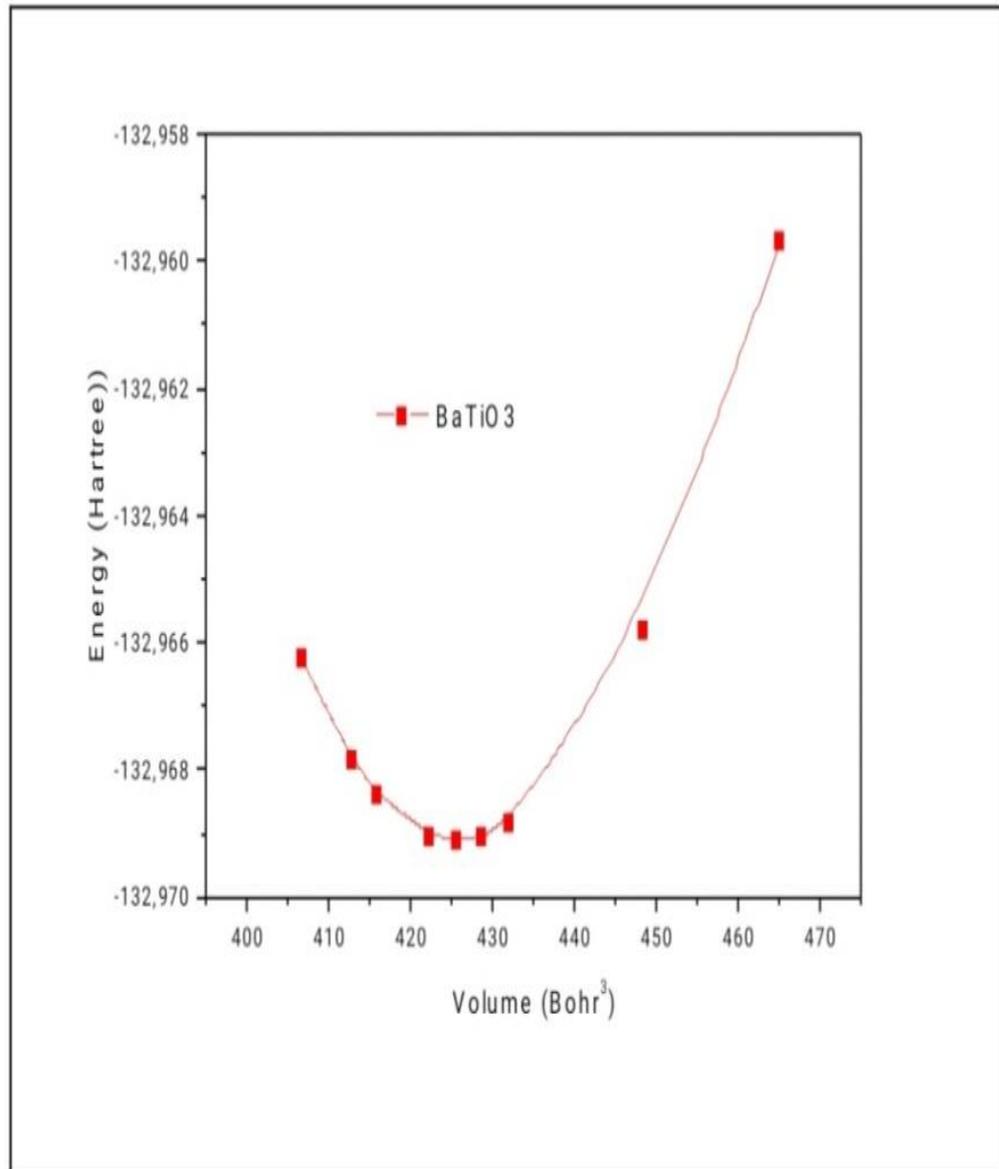


Figure III.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de $BaTiO_3$ par l'approximation (GGA- PBE) à pression nulle.

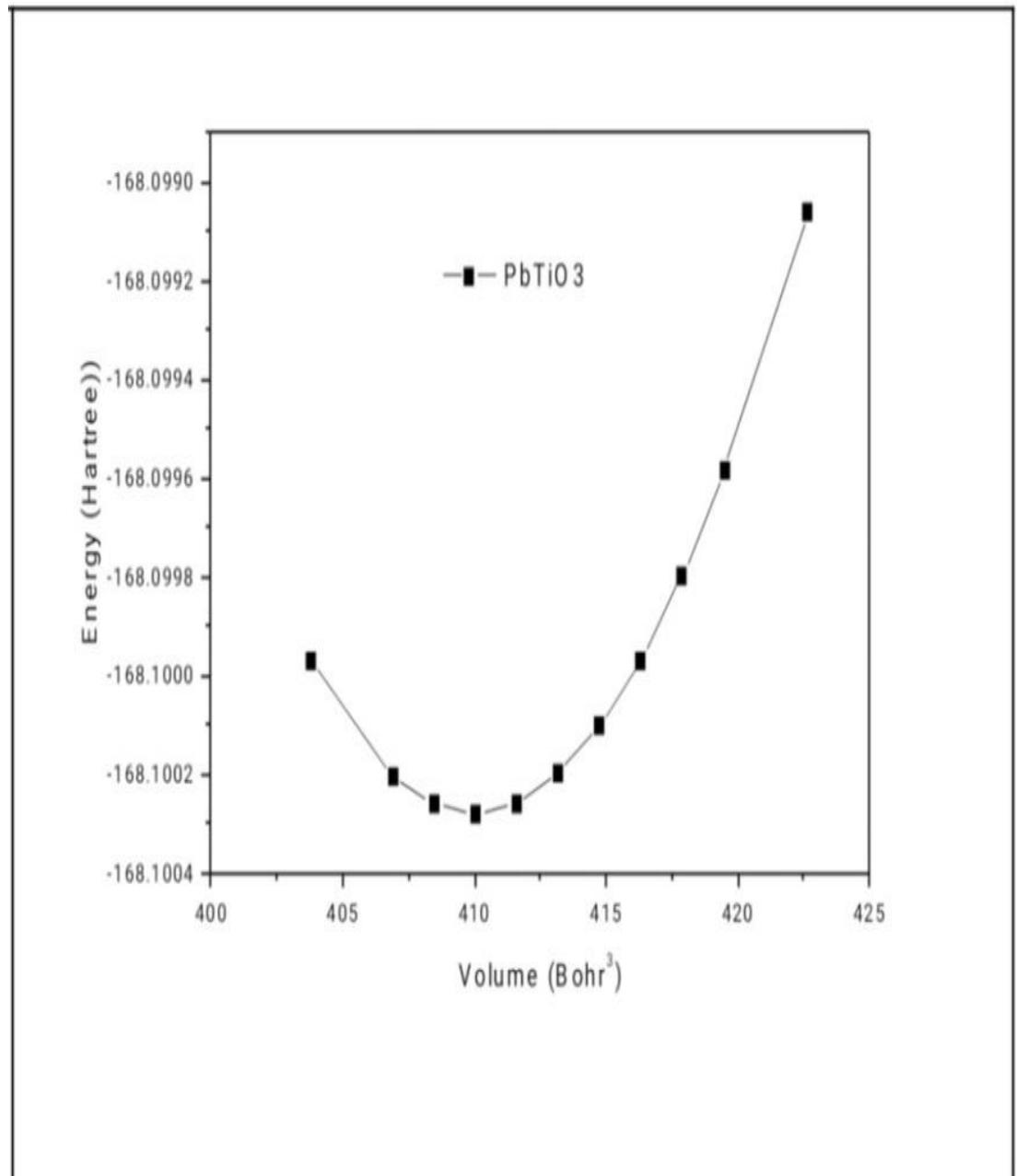


Figure III.4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de PbTiO₃ par l'approximation (GGA-PBE) à pression nulle.

Les résultats du fit des valeurs du paramètre du réseau à partir de l'équation (III.3) sont donnés par le tableau III.1.

Tableau III.1: Constante de réseau optimisée a_0 (Å) et le module de compressibilité B_0 (GPa) pour deux pérovskites $ATiO_3$ (A=Ba et Pb) sont calculés à l'aide d'approches GGA-PBE par le code Quantum Espresso et en comparant avec les données expérimentales et d'autres valeurs théoriques.

Composés	a_0 (Å)	B_0 (GPa)
BaTiO₃		
Notre travail	4.04	161.9
Expérimentale	4.00[8]	4[9]
	3.94[10]	162[8]
Théorie	4.02[11]	200[10]
PbTiO₃		
Notre travail	3.969	180.2
Expérimentale	3.97[12]	144[9]
	3.89[10]	213[10]
Théorie	3.88[13]	201[12]

III.6. Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau est de préciser le type de matériau (conducteur, semi-conducteur ou isolant, ...). La plupart des propriétés physiques sont directement liées aux propriétés électroniques car elles permettent de donner une bonne compréhension des phénomènes physiques. Nous exigeons de calculer les énergies à l'aide des méthodes de champ auto-cohérent (Self Consistent Field « SCF »). Ces méthode prennent en compte les électrons et reposent sur des calculs plus élaborés et d'employer l'approximation (GGA-PBE), sachant que la GGA est donnée de meilleurs résultats des propriétés électroniques que la LDA.

III.6.1. Structures de bandes d'énergie

La différence entre les structures de bande directe et indirecte est très importante pour décider quels semi-conducteurs peuvent être utilisés dans les dispositifs nécessitant une sortie de lumière. La figure 5 présente les structures de bandes des pérovskites BaTiO₃ et PbTiO₃.

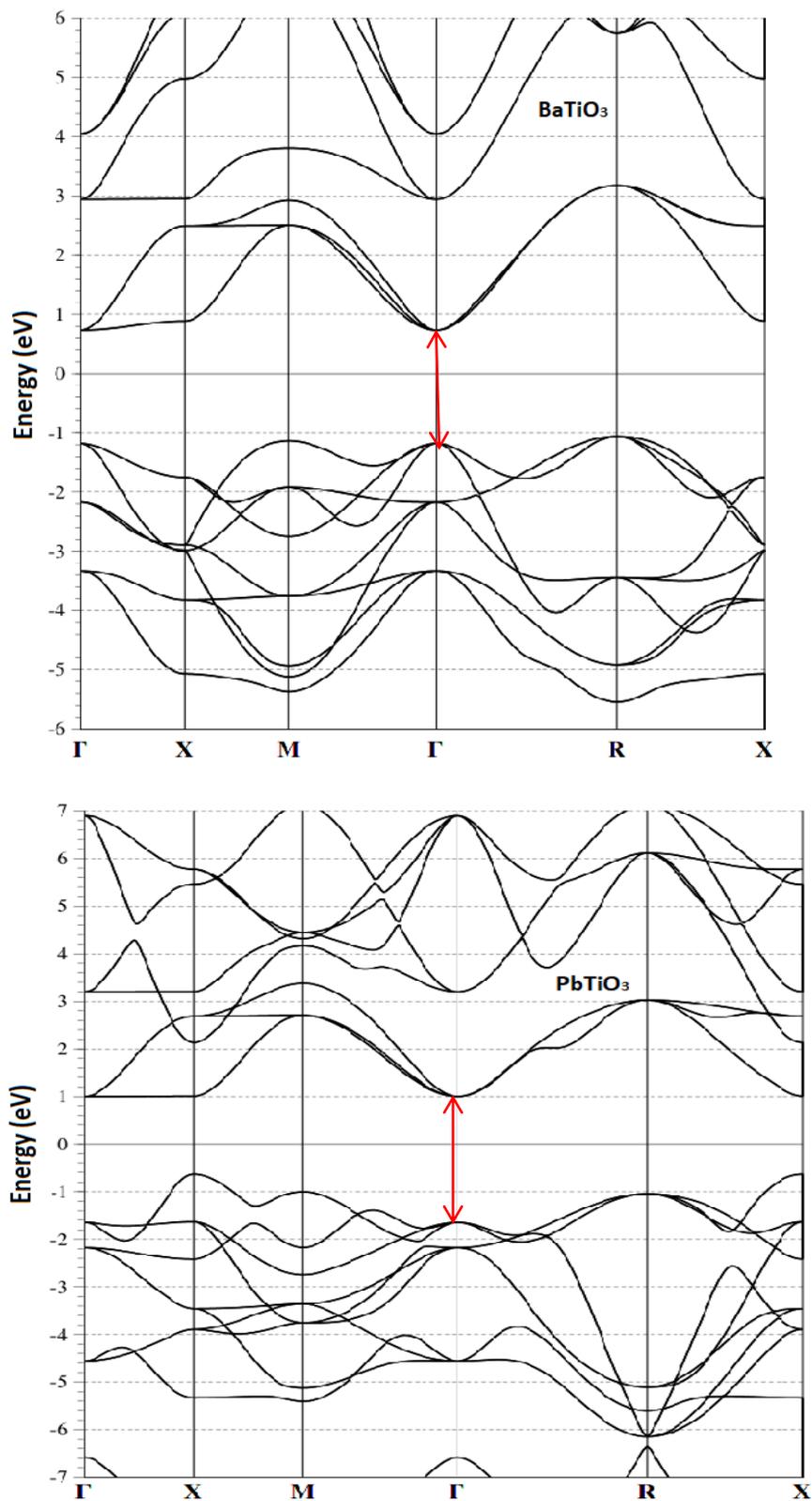


Figure III.5 : Structures des bandes d'énergies le long de direction principale de symétrie à pression nulle pour BaTiO₃ et PbTiO₃.

Les structures de bandes interdites des pérovskites ATiO_3 ($A=\text{Ba}$ et Pb) sont estimées. Le zéro d'énergie est choisi comme niveau de Fermi. Le maximum de la bande de valence (MBV) et le minimum de la bande de conduction (MBC) se produisent au point Γ qui traduit ce composé comme un matériau à écart direct. La bande interdite calculée de 1.8 eV et 2.6 eV pour BaTiO_3 et PbTiO_3 respectivement, autrement dit, elle indique que les composés ont un comportement semi-conducteur et les valeurs obtenues sont plus proches des valeurs théoriques qu'expérimentales [15-16].

III.6.2. Densité d'états

La densité d'états totale (TDOS) peut être utilisée pour expliquer les performances des appareils électroniques [17]. La densité d'états totale (DOS) de BaTiO_3 et PbTiO_3 déduites des calculs de structure de bande est rapportée sur la figure 6. Les niveaux d'énergie et les bandes sont presque purs, comme indiqué par le DOS, et bien séparés de chacun par de grands espaces. Ce DOS est principalement dominé par la contribution des atomes de Ti et elle est symétrique par rapport à l'axe des énergies. Le DOS des atomes de Ti et d'O provient des contributions des états 3d et 4p, respectivement.

Pour indiquer la nature de la structure de bande électronique, nous avons également calculé les densités d'états totales et atomiques projetées sur le site (PDOS) de ces composés qui sont affichées sur la figure 6 et en variant de l'énergie de (-7 à +7) eV.

Cette figure indique que le maximum de la bande de valence pour les deux composés est principalement dérivé des états Ti-3d et O-2p, ce qui est bon accord avec les résultats rapportés par référence [18]. En revanche, le minimum de bande de conduction est dérivé des états Ti-3d. Les éléments Ba et Pb ne contribuent pas au MBV et au MBC, bien qu'ils fournissent d'équilibre de la charge du système [19]. Par conséquent, la valeur de la bande interdite de BaTiO_3 et PbTiO_3 dépend des positions énergétiques relatives est divisée en deux parties ; bandes de conduction et de valence. La région de la bande de conduction est dominée par les orbitales 3d de l'atome Ti, tandis que, la région de la bande de valence, les orbitales 2p de l'atome O jouent un rôle majeur, comme présenté à la figure 6. Ainsi, la principale contribution aux fréquences imaginaires est les distorsions de la cage pérovskites (Ti-O).

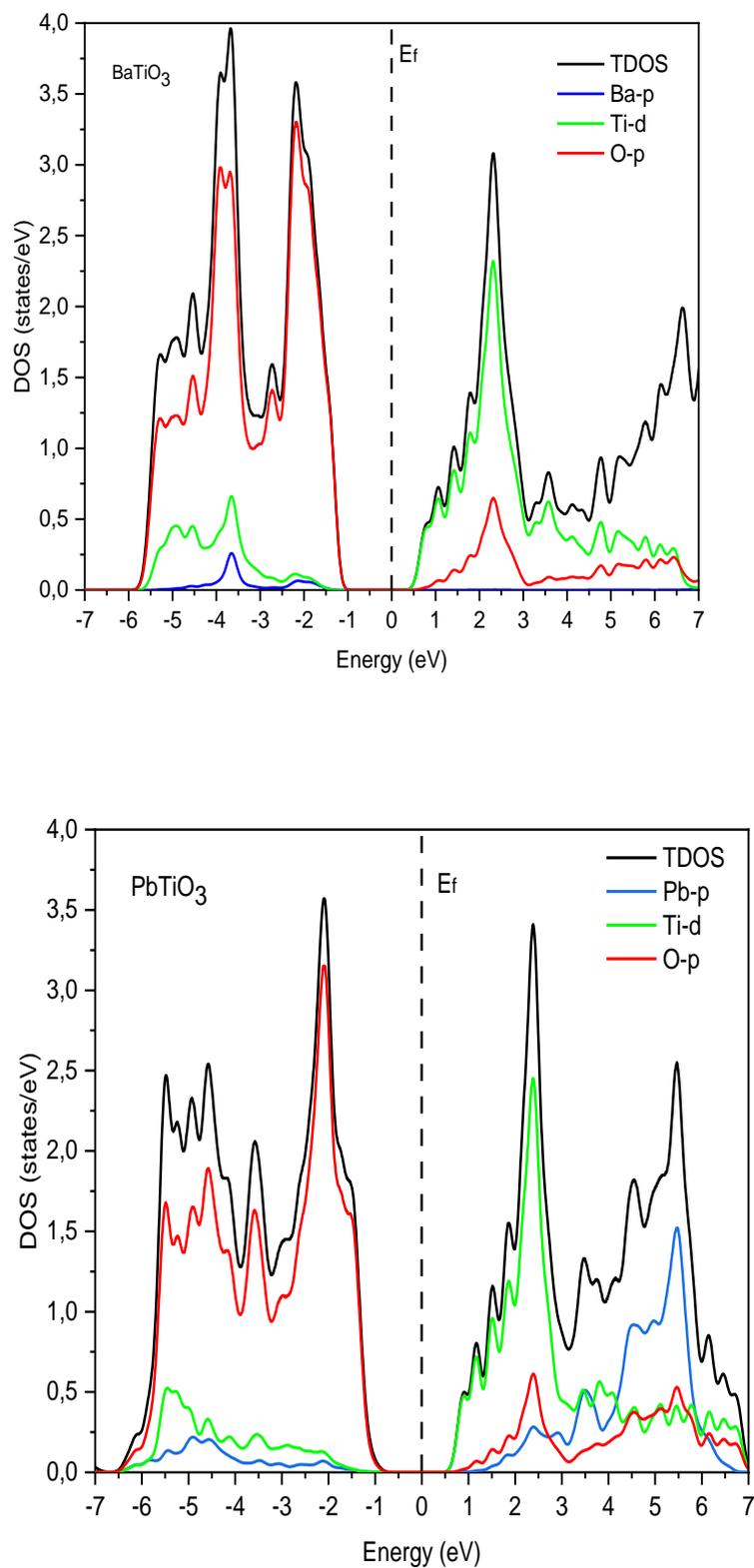


Figure III.6 : Densités d'états électroniques totales et partielles pour BaTiO₃ et PbTiO₃

III.7. Propriétés élastiques des composés BaTiO₃ et PbTiO₃

L'élasticité est un facteur très important dans l'étude de la stabilité, comme elle doit être prise en compte dans l'étude des forces mécaniques, il s'agit de déterminer les constantes élastiques C_{ij} qui relient la contrainte à la déformation et d'extraire les propriétés mécaniques et physiques de ces matériaux.

III.7.1. Calcul des constantes élastiques :

Le comportement élastique d'un monocristal cubique se caractérise complètement par trois constantes élastiques indépendantes nommées C_{11} , C_{12} et C_{44} [14], puisque ces dernières sont utilisées pour calculer les propriétés mécaniques des solides. Pour étudier la stabilité de ces composés dans la structure NaCl, nous calculons les constantes élastiques à l'équilibre et sous pression hydrostatique et nous vérifierons que ces constantes confirment les critères de stabilité ci-dessous [20] :

La condition de stabilité du réseau cristallin est l'énergie positive d'élasticité. Cette énergie correspond au travail effectué pour provoquer la déformation du cristal. Toute permutation des trois axes laisse les tenseurs de rigidité et de complaisance inchangés, donc trois constantes élastiques indépendantes : $C_{11}=C_{22}=C_{33}$, $C_{44}=C_{55}=C_{66}$, et $C_{12}=C_{23}=C_{13}$.

La condition d'énergie positive du cristal cubique conduit à la condition positive déterminante suivante :

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} > 0, \text{ Cela signifie que}$$

a) $C_{11} > 0$,

b) $\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} \\ C_{12} & C_{11} \end{bmatrix} > 0 \rightarrow C_{11}^2 - C_{12}^2 > 0 \Rightarrow (C_{11} + C_{12})(C_{11} - C_{12}) > 0$, si

$(C_{11} + C_{12}) > 0$ et $(C_{11} - C_{12}) > 0$ ou $C_{11} > C_{12}$.

c) $\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} \end{bmatrix} > 0 \rightarrow (C_{11} - C_{12})^2 [(C_{11} + 2C_{12})] > 0$ nous avons $(C_{11} - C_{12})^2 > 0 \rightarrow$

$(C_{11} + 2C_{12}) > 0$

d) $C_{44} > 0$

Par conséquent, les conditions de stabilité mécanique du cristal cubique en phase B1 des constantes élastiques sont :

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} - C_{12} > 0, \text{ et } (C_{11} + 2C_{12}) > 0, B > 0$$

Nos résultats des C_{11} , C_{12} et C_{44} pour les deux composés étudiés sont indiqués dans le tableau III.2, en comparant avec les données expérimentales et théoriques disponibles.

Tableau III.2 : Constantes élastiques calculées C_{ij} (en GPa) des composés BaTiO_3 et PbTiO_3 à $P=0$ GPa et $T=0$ par rapport aux valeurs expérimentales et théoriques.

Composés	Constantes élastique			Références
	C_{11}	C_{12}	C_{44}	
BaTiO₃	281	102.4	119.2	Notre travail
	206[8]	140[8]	126[8]	Expérimentale
	187[9]	107[9]	112[9]	
	351[10]	125[10]	139[10]	Théorie
PbTiO₃	288.9	124.8	96.9	Notre travail
	229[9]	101[9]	100[9]	Expérimentale
	320[21]	141.2	374.9	Théorie
	342[10]	[21]	[21]	
	149[10]	103[10]		

Pour le système cubique, en calculant le module de compressibilité B , le module de cisaillement G , le module de Young E et le coefficient de Poisson ν en fonction des constantes élastiques et elles sont dérivées par les relations suivantes :

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}, \quad G = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5}, \quad E = \frac{9BG}{3B + G}, \quad \nu = \frac{3B - E}{6B}$$

Tableau III.3 : Les valeurs calculées du module de compressibilité B, du module de cisaillement G, du module de Young E, le rapport B/G et du coefficient de Poisson ν des composés de BaTiO₃ et PbTiO₃ à P=0 GPA et à T=0 K en utilisant les approches GGA-PBE ont été comparées aux travaux théoriques.

Composés	Référence	B	G	E	B/G	ν
BaTiO ₃	Notre travail	162	106.2	261.4	1.53	0.23
	Théorie		97.25 [12]	266.81 [12]	-	0.23 [12]
PbTiO ₃	Notre travail	179.5	90.65	232.77	1.98	0.28

Le module d'Young (E) de BaTiO₃ est nettement plus grand que celui de PbTiO₃ ce qui signifie qu'il est le plus rigide. Les valeurs du rapport B/G sont considérées comme un critère permettant de prévoir la fragilité et la ductilité des matériaux. Pour le BaTiO₃ le rapport $B/G = 1.53$, donc BaTiO₃ possède le caractère fragile, et pour le PbTiO₃ le rapport $B/G = 1.98$, donc PbTiO₃ possède le caractère ductile. L'utilisation du coefficient de Poisson comme critère pour classer les composés comme suit : le BaTiO₃ possède un coefficient de Poisson $\nu = 0.23$, donc il est considéré comme fragile, le PbTiO₃ possède un coefficient de Poisson $\nu = 0.28$, donc il est considéré comme ductile. Ce résultat s'accorde parfaitement avec la prédiction en utilisant (B/G).

III.8. Propriétés thermodynamiques des composés BaTiO₃ et PbTiO₃

III.8.1. Influence de la température et de pression

Les propriétés thermodynamiques d'ATiO₃ (A=Ba et Pb) sont calculées en utilisant le modèle de Debye quasi-harmonique. La fonction de Gibbs hors équilibre $G^*(\chi; P, T)$ est donnée par l'équation(4) :

$$G^*(\chi, P, T) = E(\chi) + PV(\chi) + A_{vib}(\chi, T) \quad (\text{III.4})$$

Où $E(\chi)$ est l'énergie totale par unité de formule et χ un certain nombre de coordonnées, y compris les positions atomiques et les paramètres de cellule, $P(\nu)$ correspond à la pression hydrostatique constante, A_{vib} est l'énergie libre de Helmholtz incluant les contributions de la vibration du réseau sur le changement d'énergie et d'entropie, qui est généralement obtenu par les calculs de dynamique de réseau d'approximation quasi harmonique [22].

Le coefficient de Poisson ν est tiré des constantes élastiques calculées, la fonction de Gibbs hors d'équilibre $G^*(V, P, T)$ en fonction de (V, P, T) peut être minimisée par rapport au volume :

$$\left(\frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial V}\right)_{P, T} = 0 \quad (\text{III.5})$$

En résolvant l'équation 5, nous pouvons obtenir l'équation d'état thermique (EOS). Le module de masse isotherme, la capacité calorifique spécifique $C_{V, vib}$ à volume constant et température (T) est en Kelvin et le coefficient volumique de dilatation thermique α sont donnés par :

$$C_{V, vib} = 3nk \left[4D(\theta/T) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (\text{III.6})$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_{V, vib}}{B_T V} \quad (\text{III.7})$$

Où γ est le paramètre de Gruneisen.

La thermodynamique peut prédire la phase stable d'un système à une certaine température et pression. L'énergie libre est la plus faible. Le modèle de Debye quasi-harmonique est valable dans la gamme de température de 0 à 1200 K, ainsi, les propriétés thermiques de BaTiO₃ et PbTiO₃ ont été déterminées. La gamme de température est étudiée à P=0 GPa. La figure 7 montre la dépendance des constantes de réseau en fonction de la température à pression nulle. Cela signifie que les constantes du réseau augmentent avec la température à cette pression ($\Delta a_{\text{BaTiO}_3} = 0.07 \text{ \AA}$ et $\Delta a_{\text{PbTiO}_3} = 0.03 \text{ \AA}$ pour la gamme de température 0-1200 K). Il est clair que la structure cristalline en fonction de la température de BaTiO₃ est mieux dilatée par rapport à PbTiO₃.

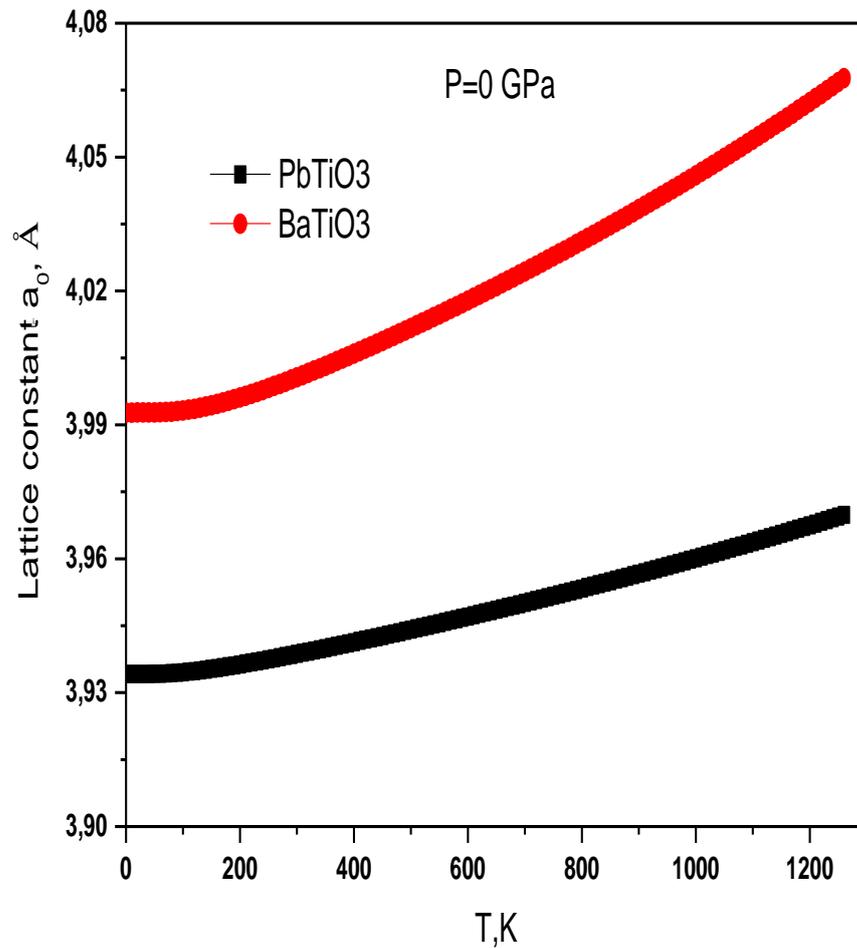


Figure III.7 : Variation des constantes de réseau (a_0) avec la température pour BaTiO₃ et PbTiO₃ dans la structure NaCl.

III.8.2. Module de compressibilité

III.8.2.1. Effet de la Température

Sur la figure 8, elle montre la dépendance du module de compressibilité en fonction de la température à pression nulle. Nous distinguons que le module de compressibilité diminue avec la température à cette pression ($\Delta B_{\text{BaTiO}_3} = 54.17 \text{ GPa}$ et $\Delta B_{\text{PbTiO}_3} = 41.21 \text{ GPa}$ pour la gamme de température (0-1200 K). Nous remarquons que le module de compressibilité est inversement proportionnelle rapide en fonction de la température de BaTiO₃ par rapport au PbTiO₃.

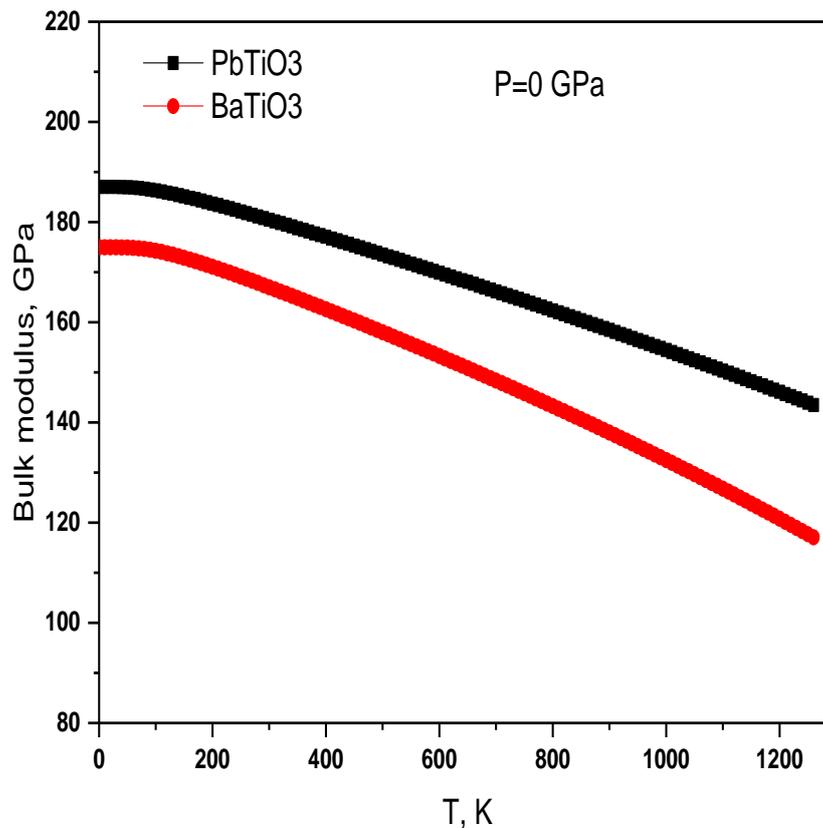


Figure III.8 : Variation du module de compressibilité B_0 avec la température à pression nulle pour BaTiO_3 et PbTiO_3 .

III.8.3. Capacité calorifique à volume constant C_v

La variation de la chaleur spécifique à volume constant (C_v) de l' ATiO_3 ($A=\text{Pb}$ et Ba) en fonction de la température (T) a été représentée sur la figure 9. Les résultats montrent qu'à basse température, la capacité calorifique à la pression est proportionnelle à T^3 . A haute température, il a été trouvé que la valeur de la capacité calorifique à 1200 K est supérieure à la limite de Dulong –Petit [23].

Les valeurs calculées de C_v pour les composés PbTiO_3 et BaTiO_3 sont respectivement de 74.4 et 123.7 J/mol K. En comparant la capacité calorifique des deux composés, nous pouvons dire que le composé BaTiO_3 a une valeur de C_v le plus élevé. Il est presque 1.7 fois supérieur à celui du PbTiO_3 qui a une faible capacité calorifique, autrement dit, il absorbe donc moins de chaleur, ce qui le rend plus isolant.

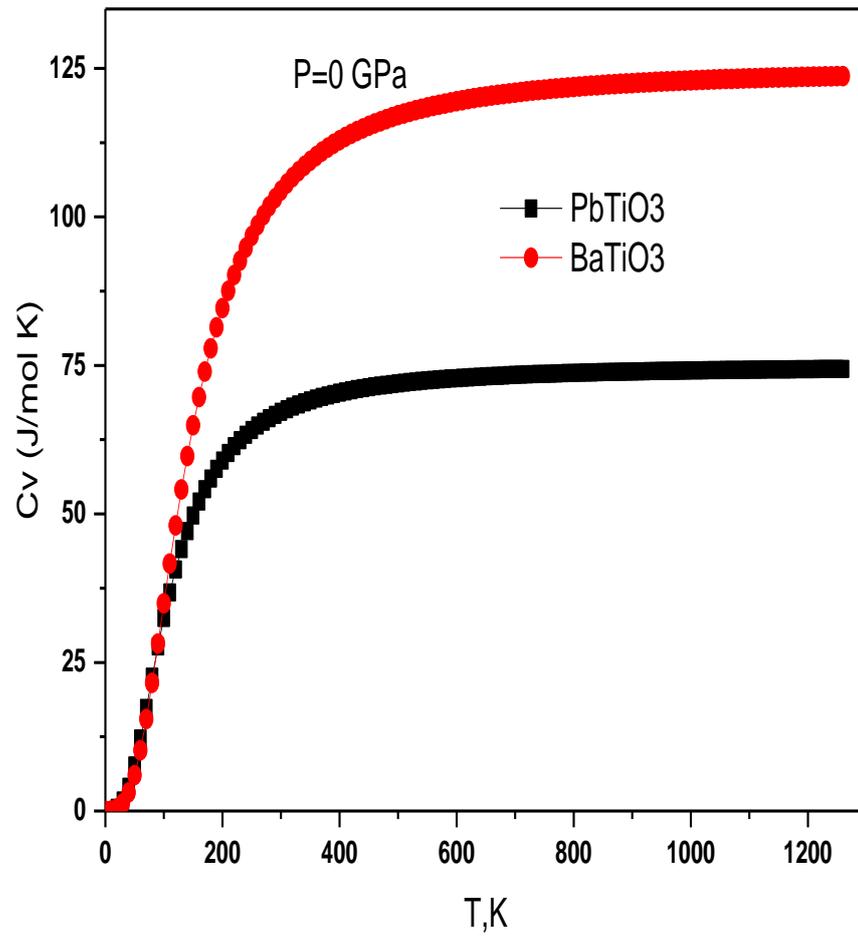


Figure III.9 : Variation de la chaleur spécifique C_v à volume constant avec température à pression nulle pour BaTiO_3 et PbTiO_3 .

Références

- [1] Giannozzi, P. & All. (2009). QUANTUM ESPRESSO: un projet logiciel modulaire et open-source pour les simulations quantiques de matériaux. *Journal of physics : Matière condensée*, 21(39), 395502.
- [2] https://dalcorsogithub.io/thermo_pw/
- [3] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158, 57 (2004).
- [4] A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez, V. Luana, *Comput. Phys. Commun.* 182, 2232 (2011).
- [5] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Phys. Rev. B* 100, 136406 (2008).
- [6] F. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* 30 (1944) 244.
- [7] J. P. Itie et al, *Phys. Rev. B* 40,9709 (1989).
- [8] K.H. Hellwege, A.M. Hellwege (Eds.), *Ferroelectrics and Related Substances, New Series, Vol.3, Landolt- Bornstein*, Springer Verlag, Berlin, 1969, group III.
- [9] Z. Li, M. Grimsditch, C. M. Foster, S. K. Chan, *J. Phys. Chem. Solids*, 57, 1433(1996).
- [10] R.D. King-Smith, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 49, 5828 (1994).
- [11] F. Cora, C.R.A. Catlow, *Faraday Discuss.* 144,421 (1999).
- [12] B.G. Shirane, R. Repinsky, *Acta Cryst.* 9,131 (1956).
- [13] Ph. Ghosez, E. Cockayne, U.V. Waghmare, K.M. Rabe, *Phys. Rev. B* 60, 836(1999).
- [14] CHOUIAH, M. A. (2019). Etude Ab-initio des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites (Doctoral dissertation, Université de Mostaganem).
- [15] M. Hasan, S. Nasrin. M. Nazrul Islam et A. K. M. Akther, *Hossain AIP Advances* 12, 085327 (2022). <https://doi.org/10.1063/5.0104191>.
- [16] C. H. Peng, J.F. Chang, S. Desu, *Mater. Rés. Soc. Symp. Proc.* 243, 21(1992). <https://doi.org/10.157/PROC-243-21>.
- [17] J. W. Haus, “Dispositifs nanophotoniques, principes fondamentaux et applications de nanophotonique (Woodhead Publishing, 2016), Vol. 341–395.
-

-
- [18].A. I. Petraru. Propriétés optiques et électro-optiques de BaTiO₃, couches minces et Mach-Zehnder. Thèse de doctorat wave guide Modulators. Forschungszentrum Gulich, Gulich, Allemagne. (2003).
- [19]. B. Weng, Z. Xiao, W. Meng, C. R. Grice, T. Poudel, X. Deng, Y. Yan. Ingénierie de bande interdite de baryum bismuth niobate double pérovskite pour l'oxydation photo électrochimique de l'eau. Adv. Matière énergétique.7, (2017).
- [20] M. Born, K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices (Clarendon, Oxford, 1954).
- [21]U .V. Waghmare, K.M. Rabe, Phys. Rev. B 55, 6161 (1997).
- [22].A.P. Sakhya, G.Maibam, S. Saha, S. Chanda, A. Dutta, B.I. Sharma, R. K. Thapa et T.P. Sinha, G.Appl. Phys. 53,102 (2015).
- [23].A.T.Petit,P.L. Dulong, Ann. Chim. Phys.10, 395 (1819).

Conclusion générale

Conclusion générale

Nous avons réalisé notre objectif de ce travail est d'étudier les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques de l'oxyde de titane $ATiO_3$.

Les propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques à l'équilibre et à différentes température et à pression nulle pour deux composés $ATiO_3$ ($A=Ba$ et Pb) ont été calculées par l'approximation généralisée du gradient (GGA-PBE). Cette dernière est basée sur la théorie de DFT et la convergence de l'énergie totale. Nous avons déterminé les paramètres du réseau en phase B1, le module de compressibilité B et sa dérivée B'_0 . Les résultats obtenus concernant les paramètres des réseaux pour $BaTiO_3$ et $PbTiO_3$ à $T = 0$ K et à $P = 0$ GPa, sont 4.0 Å et 3.94 Å respectivement. Nous avons aussi, déterminé les constantes élastiques et les résultats obtenus qui sont en bon accord avec les données expérimentales et théoriques. L'étude électronique est basée sur le calcul des bandes d'énergie qui montre que les deux composés sont de comportement des semi-conducteurs.

Les résultats de calculs sont effectués dans le cadre de la théorie de DFT en basant sur la fonction PBE a adaptée dans le code Quantum Espresso.

- Les paramètres de réseau (a_0) des deux composés $BaTiO_3$ et $PbTiO_3$ sont 4,0 Å et 3,94Å respectivement, ces valeurs sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et études théoriques disponibles. Les valeurs de module de compressibilités (B) sont faibles, cela indique que les deux composés sont des matériaux compressibles.
- Les conditions de constantes élastiques indiquent que les composés $BaTiO_3$ et $PbTiO_3$ sont stables mécaniquement.
- Nous avons calculé le module de Young E , le coefficient de Poisson ν , le module de compressibilité B , le module de cisaillement G et le report B/G . Ce dernier donne une idée que les composés $BaTiO_3$ et $PbTiO_3$ peuvent être cité comme matériaux fragiles.
- Les propriétés électroniques montre que les deux composés $BaTiO_3$ et $PbTiO_3$ ont un comportement semi-conducteur, avec un gap direct au point Γ de 1.8 eV et 2.6 eV respectivement.
- Nous avons calculé les propriétés thermodynamiques (C_v et α) en utilisant le modèle quasi harmonique de Debyes. Ainsi, le paramètre de réseau (a_0) est proportionnel avec la température tandis que le module de compressibilité (B) est inversement proportionnel avec la température.
- Puis, la capacité calorifique C_v augmente avec l'augmentation de la température pour les deux composés, ensuite elle tend vers une valeur constante dite limite de Dulong-

Petit au-dessus de 800 K. Les valeurs de C_v sont 74.4 et 123.7 J.mol⁻¹.K⁻¹ pour les composés BaTiO₃ et PbTiO₃ respectivement.

Voilà, c'est une idée fondamentale sur les différentes propriétés de ces composés.