

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 :

ATHMANIA OUASSILA

**Etude des Propriétés Structurales, Elastiques,
Electronique et Thermodynamiques de composé solide
 SrTiO_3**

Sous la Direction de : Dr. MAIZI Rafik

Juin 2024



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 avaient un grand crédit pour m'avoir aidé à arriver ici.

Mon mari Imed, mes enfants Souhaib, moussab, Arwa et Israa

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

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



Résumé

Dans ce travail, nous avons calculé les propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques du composé SrTiO_3 , en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (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 C_{ij} , 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 de structure cubique vérifient les critères de stabilité qui indiquent une stabilité mécanique relative de composé. De plus, les résultats obtenus sont en bon accord avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux. Nous avons terminé notre étude par les propriétés thermodynamiques de SrTiO_3 , telles que le coefficient de dilatation thermique α et la capacité calorifique (C_V) de ce composé sont estimés dans la gamme de la température de 0 à 1200 K. Enfin, les résultats obtenus pour ce composé ont été analysés et discutés.

Mots clés : DFT, SrTiO_3 , propriétés élastiques et thermodynamiques.

Abstract

In this work, we have calculated the structural, elastic and thermodynamic properties of SrTiO_3 compound 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 SrTiO_3 compound in cubic structure verify the stability criteria, indicating the relative mechanical stability of this compound. In addition, the values obtained for the elastic constants are in good agreement with other theoretical and experimental results. We ended our study with the thermodynamic properties of SrTiO_3 , such as the thermal expansion coefficient (α) and heat capacity (C_V) of this compound, which are estimated in the temperature range of 0 to 1200 K. Finally, the results obtained for the compound were analyzed and discussed.

Keywords: DFT, SrTiO_3 , elastic and thermodynamic properties.

الملخص

في هذا العمل، قمنا بحساب الخصائص الهيكلية والمرنة والديناميكية الحرارية لمركب SrTiO_3 استخداماً نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) بطريقة Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)

تم أيضاً قمنا بحساب الثوابت المرنة، معامل الكتلة B ، معامل القص G ، معامل يونغ E ونسبة بواسون ν . الثوابت المرنة المحسوبة لمركب SrTiO_3 في الهيكل المكعب تتحقق معايير الثبات، مما يشير إلى الاستقرار الميكانيكي النسبي للمركب. بالإضافة إلى ذلك، فإن القيم التي تم الحصول عليها للثوابت المرنة لمركب تتفق جيداً مع النتائج النظرية والتجريبية الأخرى. انتهينا من دراستنا بالخصائص الديناميكية الحرارية لـ SrTiO_3 مثل معامل التمدد الحراري (α) والسعة الحرارية (C_V) لهذا المركب وقدرت في نطاق درجة حرارة من 0 إلى 1200 K كلفن وأخيراً، النتائج التي تم الحصول عليها للمركب كانت تحليلها ومناقشتها.

الكلمات المفتاحية: DFT، SrTiO_3 ، خواص مرنة وثر وديناميكية.

Sommaire

	Pages
Résumé.....	i
Abstract.....	i
المخلص.....	ii
Sommaire.....	iii
Liste des figures.....	vii
Liste des tableaux.....	xi
Liste des abréviations.....	x
Introduction générale.....	01
Références.....	02
Chapitre I : Méthode de la physique quantique	
I.1. Introduction.....	03
I.2. Equation de Schrödinger a un électron.....	03
I.3. Approximation de Born-Oppenheimer.....	04
I.4. Approximation de Hartree.....	05
I.5. Approximation de Hartree-Fock.....	05
I.6. Densité électronique.....	06
I.6.1. Premier théorème de Hohenberg-Kohn.....	06
I.6.2. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn.....	06
I.6.3. Equations de Kohn et Sham.....	07
I.6.4. Principe du cycle auto-cohérent.....	08
I.7. Fonctionnelle d'échange-corrélation.....	09
I.7.1. L'approximation de la densité locale (LDA).....	09
I.7.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	10
I.8. Pseudo potentiel.....	11

Sommaire

I.9.Code de calcul : (QUANTUM ESPRESSO)	12
I.10.Simulations de base.....	12
I.11.Algorithme Thermo-PWscf.....	12
Références.....	13

Chapitre II : Propriétés Structurales, Elastiques, Electronique et Thermodynamiques

II.1. Introduction.....	15
II. 2. Différentes formes de pérovskite.....	16
II.2.1. Pérovskites simples.....	16
II.2.2. Pérovskites complexes.....	17
II.3. Utilisation des pérovskites.....	17
II.4. Définition de SrTiO ₃	19
II.5. Propriétés structurales.....	19
II.5.1. Structure cristalline.....	19
II.5.1.1 Structure de type chlorure de sodium ou phase (B1)	19
II.5.1.2 Structure de type chlorure de césium ou phase (B2)	20
II.5.1.3 Structure de type zinc blende ou phase (B3)	20
II.5.1.4 Première zone de Brillouin.....	21
II.5.1.5 Points de hautes symétries.....	22
II.5.1.6 Lignes de haute symétrie.....	23
II.6. Propriétés électroniques.....	23
II.6.1. Notion de bandes d'énergie.....	23
II.6.2. Densité d'états.....	24

II.6.3. Statistique de Fermi-Dirac.....	24
II.6.3.1 Niveau de Fermi.....	24
II.7. Propriétés élastiques.....	25
II.7.1. Constantes élastiques et critères de stabilité.....	25
II.7.2. Modules d'élasticité.....	26
II.7.2.1 Module de compression.....	26
II.7.2.2 Module de Young.....	26
II.7.2.3 Module de cisaillement.....	26
II.7.2.4 Module de poisson.....	26
II.7.2.5 Rapport B/G.....	27
II.8. Propriété thermodynamique.....	28
II.8.1. Notion des phonons.....	29
II.8.2. Quelques équations fondamentales de la thermodynamique....	29
II.8.2.1 Dilatation thermique.....	29
II.8.2.2 Loi de Dulong-petit.....	30
Références	31
 Chapitre III : Résultat et discussion	
III.1. Introduction.....	33
III.2. Détails de calcul.....	33
III.3. Tests de convergence.....	33
III.4. Propriétés structurales.....	34

Sommaire

III.4.1. Optimisation des paramètres du potentiel.....	35
III.5. Propriétés élastiques des composé SrTiO ₃	37
III.5.1. Calcul des constantes élastiques.....	37
III.6. Propriétés électroniques.....	40
III.6.1. Structures des bandes d'énergie.....	40
III.6.2. Densité d'états.....	41
III.7. Propriétés thermodynamiques de composé SrTiO ₃	42
III.7.1. Influence de la température et de pression.....	42
III.7.2. Module de compressibilité.....	44
III.7.2.1. Effet de la Température.....	44
III.7.3. Capacité calorifique à volume constant Cv.....	45
III.7.4 Effet de la température sur le coefficient de dilatation thermique α	46
Références.....	48
Conclusion générale.....	50

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Chapitre I : Cadre théorique : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT		
Figure I.1	Organigramme du cycle auto-cohérent.	8
Figure I.2	Pseudo potentiel	11
Chapitre II : Propriétés Structurales, Elastiques, Electronique et Thermodynamiques		
Figure II.1	Pérovskite titanate de calcium (CaTiO_3)	15
Figure II.2	Pérovskite minérale	15
Figure II.3	Structure cristalline pérovskite ABO_3	16
Figure II.4	Pérovskites complexes	17
Figure II.5	Représentation schématique de la structure NaCl (B1).	20
Figure II.6	Représentation schématique de la structure CsCl (B2).	20
Figure II.7	Représentation schématique de la structure Zinc Blende (B3).	21
Figure II.8	Zone de Brillouin de la structure (NaCl, zinc-blende)	22
Figure II.9	Bandes d'énergie de différents matériaux	24

Liste des figures

Figure II.10	Illustration de la contraction d'un matériau.	27
Figure II.11	Schéma des différents modules d'élasticité isotropes : module de Young E , module de compressibilité B et module de cisaillement G	28
Chapitre III : Résultats et Discussions		
Figure III.1	Structure cristalline de SrTiO ₃	34
Figure III.2	Structure cristalline de SrTiO ₃	35
Figure III.3	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de SrTiO ₃ par l'approximation (GGA- PBE) à pression nulle	36
Figure III.4	Structure des bandes d'énergies à pression nulle pour SrTiO ₃	41
Figure III.5	Densités d'états électroniques totales et partielles obtenues par (PBE-GGA) de composé SrTiO ₃	42
Figure III.6	Variation des constantes de réseau (a_0) avec la température pour dans la structure NaCl	44
Figure III.7	Variation du module de compressibilité B_0 avec la température à pression nulle pour SrTiO ₃	45
Figure III.8	Variation de la chaleur spécifique C_v à volume constant avec température à pression nulle pour SrTiO ₃ .	46
Figure III.9	Variation de coefficient de dilatation α avec température à pression nulle pour SrTiO ₃	47

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
CHAPITRE III : Résultats et Discussions		
Tableau III.1	La constante de réseau optimisée a_0 (Å) et le module de compressibilité B_0 (GPa) pour pérovskites $ATiO_3$ (A=Sr) 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 $SrTiO_3$ à $P=0$ GPa et $T=0$ par rapport aux valeurs expérimentales et théoriques	38
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 σ des composés de $SrTiO_3$ à $P=0$ GPa et à $T=0$ K en utilisant les approches GGA-PBE ont été comparées aux travaux théoriques	39

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

NCPPs : Pseudo-potentiels à norme conservés

USPPs : Pseudo-potentiels Ultrasof

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

BV : Bande de valence (Valence Band).

BC : Bande de conduction (Conduction Band).

Eg : Bande interdite (Energy band gap).

PP : Pseudopotentiel (Pseudo-potential).

E_F : Energie de Fermi (Fermi energy).

SG : Groupe d'espace (Space Group)

Introduction générale

Introduction générale

L'avancement technologique est grandement influencé par l'évolution de la recherche scientifique [1], ainsi que par le développement de nouveaux matériaux et de techniques d'élaboration. Depuis l'apparition de la mécanique quantique, les propriétés de la matière dépendent des lois qui conduisent les interactions entre les particules qui la composent. Malgré le nombre de particules en interaction est plus élevé dans un système, mais des lacunes restent à combler dans la pratique. Pour cela, les théoriciens de la mécanique quantique ont réalisé mathématiquement avec les expressions de l'énergie potentielle totale de toutes les particules contenues dans le solide.

La recherche scientifique et le développement technologique dans les divers secteurs industriels sont largement influencés par la science des matériaux. La progression des simulations informatiques a encouragé des recherches intéressantes dans le domaine de la matière condensée. Par exemple, les propriétés des solides dont les expérimentations étaient impossibles peuvent être expliquées et prévues. Les matériaux pérovskites ont provoqué un essentiel intérêt depuis plus de vingt ans en raison de leurs propriétés électriques et magnétiques.

Les pérovskites ABO_3 sont des matériaux de grande valeur technologique dans de nombreux domaines d'application, tels que les mémoires non volatiles, les mémoires dynamiques à accès aléatoire (DRAM : Dynamic Random-Access Memory), les doubleurs de fréquences, les condensateurs, les sonars piézoélectriques, les capteurs ultrasoniques, la technologie de puissance, la radiocommunication, la médecine, les dispositifs piézoélectriques de surveillance et de sécurité. Le recours aux oxydes pérovskites dans les domaines technologiques excite naturellement un intérêt constant pour la compréhension des caractéristiques de cette famille de matériaux.

Le principe fondamental de la DFT repose sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964) [2] qui suppose que l'énergie totale d'un système est une fonction de la densité électronique. Cette méthode est considérée comme l'une des plus précises simultanément pour le calcul de la structure électronique des solides dans le domaine de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT : Density Fonctionnel Theory).

Le but de ce mémoire consiste à étudier théoriquement les propriétés structurales, élastiques, thermodynamiques et électroniques de pérovskite $SrTiO_3$ en phase cubique. Nous allons utiliser le potentiel d'échange et de corrélation qui va être traité par l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [1], ce dernier implémentée par le code Quantum Espresso (QE) [3]. Ce manuscrit est composé d'une introduction générale, trois chapitres et une conclusion.

Le premier chapitre met en évidence le principe de la DFT. En utilisant l'approximation de **Born-Oppenheimer** qui ignore la masse des noyaux pour résoudre l'équation de Schrödinger qui basant sur l'approximation **Hartree-Fock** pour les électrons indépendants qui émergent dans un potentiel moyen. Ensuite, nous avons introduit le concept de fonctionnelle de densité électronique. Nous exposons ensuite les estimations employées pour étudier les possibilités d'échange et de corrélation.

Dans le deuxième chapitre, nous définissons les propriétés physiques, électroniques, élastiques et thermodynamiques.

Dans le troisième chapitre, nous décrivons les calculs effectués ainsi que la discussion des résultats obtenus tels que les propriétés structurales comme l'énergie minimale, le paramètre du réseau, électroniques comme la structure des bandes et la densité d'états électroniques de SrTiO₃ réalisés à l'aide du code Quantum Espresso et thermodynamiques à l'aide du programme Gibbs2, ainsi qu'une comparaison avec certaines données expérimentales et théoriques.

Enfin, nous terminerons notre travail par une conclusion générale.

Références

- [1] Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review letters*, 77(18), 3865, (1996).
- [2] P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc (London)* 123 (1929) 714.
- [3] Giannozzi, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39), 395502, (2009).

Chapitre I : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Chapitre I : Méthode de la physique quantique

I.1. INTRODUCTION

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode de modélisation mécanique quantique utilisée dans la physique, la chimie et les sciences des matériaux pour étudier la structure électronique ou la structure nucléaire des systèmes de plusieurs corps, en particulier les atomes, les molécules et les phases condensées. Les physiciens ont fait la découverte au début du 20^{ème} siècle que les lois de la mécanique classique ne permettaient pas de décrire de manière précise le comportement de petites particules comme les électrons, les noyaux ou les molécules. Les règles de la mécanique quantique régissent toutes ces petites particules, ce qui permet de calculer et de prédire les diverses caractéristiques physiques et chimiques des systèmes atomiques et moléculaires. Le comportement des électrons dans ces systèmes est à l'origine de ces propriétés, qui peuvent être évaluées en utilisant des calculs de la dynamique moléculaire, de la mécanique statique et de la structure de bande électronique. De nos jours, différentes approches mathématiques sont employées pour résoudre les équations fondamentales de la mécanique quantique [1].

I.2. Equation de Schrödinger à un électron

En 1926, Erwin Schrödinger, un physicien autrichien, a découvert l'équation de Schrödinger [2], qui explique comment un état quantique évolue dans le temps. La résolution de cette équation revêt une importance capitale en mécanique quantique, car elle permet d'obtenir toutes les propriétés. A l'échelle atomique de la matière. L'équation de Schrödinger dépendante du temps pour un système matériel comprenant N noyaux et N électrons en interaction est représentée par :

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

Avec \mathbf{H} : l'opérateur hamiltonien non-relativiste total à plusieurs corps ;

– \mathbf{E} : l'énergie du système ;

– Ψ : la fonction d'onde multiélectronique indépendante du temps des coordonnées électroniques et nucléaires ;

– $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_N$: les coordonnées des électrons et/ou de leurs spins, et $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{Nn}$, 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. Il sera donc nécessaire que nous puissions prédire les caractéristiques physiques des systèmes qui possèdent des noyaux et des électrons. En résolvant l'équation de Schrödinger qui leur est liée. Cependant, dans la réalité, le potentiel ressenti par chaque électron est conditionné par le mouvement, non seulement des voisins les plus proches, mais aussi de tous les autres électrons du système authentique. Par exemple, un solide contient généralement environ 10^{25} électrons de valence qui interagissent mutuellement et se déplacent dans le champ électromagnétique de 10^{24} cœurs d'ions qui interagissent également. Nous devons être capables de prédire les propriétés physiques de tels systèmes (possédant N noyaux et N 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. Il est évident qu'il est impossible de résoudre cette équation et qu'il est nécessaire de recourir à des approximations. Dans la suite du chapitre, nous allons examiner les différentes approches principales qui ont conduit à la formulation et à la mise en pratique de la DFT, à savoir : 1^{ère} approximation de Born-Oppenheimer ; 2^{ème} approximation Hartree-Fock ou le formalisme de la DFT et 3^{ème} approximation inhérentes à la résolution des équations [3].

I.3. Approximation de Born-Oppenheimer

L'étude des énergies d'état liées des systèmes quantiques moléculaires a été menée par Born et Oppenheimer qui ont introduit l'approximation de Born-Oppenheimer pour simplifier l'équation de Schrödinger (I.1) en 1927 [4]. Dans cette approximation, les calculs reposent sur le fait que pour un système de particules en interaction, le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons est ignoré, et seuls les électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires sont pris en compte. Ainsi, l'énergie cinétique des noyaux est négligée et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante que l'on peut sélectionner comme la nouvelle source d'énergie.

L'équation de Schrödinger se résume à la résolution du comportement des électrons, mais elle demeure encore extrêmement complexe en raison des interactions entre les électrons. Il n'est pas possible de résoudre le problème en utilisant ces simplifications, donc nous avons recours à d'autres approximations supplémentaires.

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

Où : T_e est l'opérateur de l'énergie cinétique des N électrons de masse m .
 V_{ee} est l'opérateur d'interaction coulombienne répulsive électron-électron.
 V_{en} est l'opérateur d'interaction coulombienne attractive noyau-électron et appelé aussi Potentiel externe V_{ext} .

I.4. Approximation de Hartree

En 1928, l'idée principale de l'approximation développée par le physicien **Douglas Hartree**, chaque électron évolue de manière autonome dans le champ moyen généré par les noyaux et tous les autres électrons [5]. Par conséquent, le produit de n fonctions d'ondes ψ_i à un seul électron est la fonction d'onde à N électrons [6].

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

Cette approximation est basée sur l'hypothèse des électrons libres ce qui revient à dire que le mouvement des électrons est supposé non corrélé. La fonction d'onde totale de Hartree ne satisfait pas physiquement car elle ne satisfait pas aux conditions suivantes :

- Les électrons, en tant que fermions doivent avoir une fonction d'onde antisymétrique.
- Lorsqu'il y a un échange entre deux particules, il est essentiel que la fonction d'onde respecte le principe d'exclusion de Pauli qui stipule que deux électrons ne peuvent pas être dans le même état quantique simultanément.

I.5. Approximation de Hartree-Fock

Le principal inconvénient de l'équation de **Hartree** réside dans son absence de prise en compte du principe de Pauli. En général, avec ce concept Hartree et Fock ont démontré que le principe de Pauli est respecté lorsque la fonction d'onde est écrite sous la forme d'un déterminant appelé déterminant de Slater [7]. Généralement, l'AHF pose un souci en raison de la nature non locale du potentiel d'échange. En outre, cette approche ne prend pas en considération les interactions de corrélation entre les électrons de spin antiparallèle [8].

I.6. Densité électronique

En réalité, la théorie de la fonction de la densité est apparue en 1964 avec la publication de Hohenberg-Kohn, puis en 1965, par **Kohn** et **Sham**. **Hohenberg** (1964) et **Kohn** (1965). Elle implique de transformer le problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ réaliste qui prend en considération toutes les interactions dans le système. Il est essentiel de

comprendre que les caractéristiques précises de l'état fondamental d'un système composé de noyaux et d'électrons sont dues à la seule densité électronique. La DFT repose sur les deux théorèmes précédemment mentionnés [10].

Au cours de ce chapitre, nous avons donné une définition des électrons en les considérant comme des particules inséparables et indépendantes. Effectivement, il est impossible de localiser un électron en tant que particule individuelle. En revanche, on peut estimer sa probabilité de présence dans un élément de volume en utilisant la densité électronique (ρ). Il est donc nécessaire de prendre en compte les électrons dans leur ensemble (nuage électronique) et la densité électronique permet de déterminer les régions de l'espace où ils se trouvent le plus fréquemment. La fonction positive de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est liée uniquement aux trois coordonnées (X, Y, Z) de l'espace. L'annulation de cette quantité à l'infini est égale à N - nombre total d'électrons - lorsqu'elle est intégrée dans l'ensemble de l'espace.

I.6.1. Premier théorème de Hohenberg-Kohn

L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(\mathbf{r})$ pour un potentiel externe $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ donné. Ce théorème souligne une relation singulière entre le potentiel externe et la densité électronique [10]. Elle détermine également de manière unique la quantité d'électrons. Les propriétés électroniques du système sont influencées par la fonction d'onde. Pour déterminer l'énergie d'état fondamental d'un potentiel externe spécifique, il est nécessaire d'utiliser le principe de variation qui est à la base du deuxième théorème de **Hohenberg** et **Kohn**.

I.6.2. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn

Il précise l'état fondamental. La valeur minimale de l'énergie est définie par le second théorème de **Hohenberg-Kohn**. Il est affirmé que l'énergie est considérée comme une fonction de la densité. Pour tout potentiel extérieur, la densité qui réduit cette fonction est la densité exacte de l'état fondamental. Ce théorème est formulé de la manière suivante :

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

Il est possible d'établir une fonction universelle de l'énergie $F[\rho]$ en se basant sur la densité $\rho(\mathbf{r})$, qui est valide pour tout potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$. Dans chaque $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ spécifique, l'énergie précise de l'état fondamental du système correspond au minimum global de cette fonctionnelle, tandis que la densité qui minimise cette fonctionnelle.

I.6.3. Equations de Kohn et Sham

Un développement supplémentaire a été proposé par Kohn et Sham [10], qui consiste à substituer le système réel interactif par un système fictif non interactif. Cette méthode permet d'établir une corrélation précise entre la densité électronique et l'énergie de l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction dans le contexte d'un potentiel réel. Par conséquent, ce système fictif maintient la densité électronique et l'énergie du système réel. Fait de fermions non interactifs disposés dans un potentiel effectif (V_{eff}) et le système réel est composé de plusieurs fermions. Tandis que, selon l'approche de Kohn et Sham, l'équation de Schrödinger se présente sous la forme suivante :

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

V_{ee} : le potentiel effectif s'écrit : $V_{\text{eff}} = V_{\text{ext}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{\text{xc}}$

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 .

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

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

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

Les équations de Kohn-Sham sont résolues de façon auto-cohérente. Les fonctionnelles de la densité initiale sont calculées en injectant une densité de départ dans le cycle auto-cohérent. Ensuite, les équations de Kohn-Sham sont résolues et les solutions φ_i sont réinjectées pour le calcul d'une nouvelle densité. La répétition de ce processus est auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit obtenue.

I.6.4. Principe du cycle auto-cohérent.

1. On commence par une densité initiale de départ ρ_0 pour la première itération.
2. À partir de ρ_0 , on calcule le potentiel effectif $V_{\text{eff}}[\rho(\mathbf{r})]$.
3. On résout les équations de Kohn-Sham en déterminant les $\varphi_i(\mathbf{r})$ des états occupés.
4. On calcule la nouvelle densité $\rho : \rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\varphi_i(\mathbf{r})|^2$.

5. En vérifiant notre critère de convergence, nous comparons cette densité calculée ρ à la densité de départ. Si elle n'est pas en mesure de le vérifier, nous effectuons une autre itération (en retournant à l'étape 1), puis en combinant la densité de sortie ρ avec elle.

6. Cette opération auto-cohérente est répétée jusqu'à ce que le critère de convergence soit confirmé. Nous parvenons ainsi à la densité de notre état fondamental, ce qui nous permettra de déterminer d'autres caractéristiques. Ce cycle auto-cohérent est représenté dans la figure suivante :

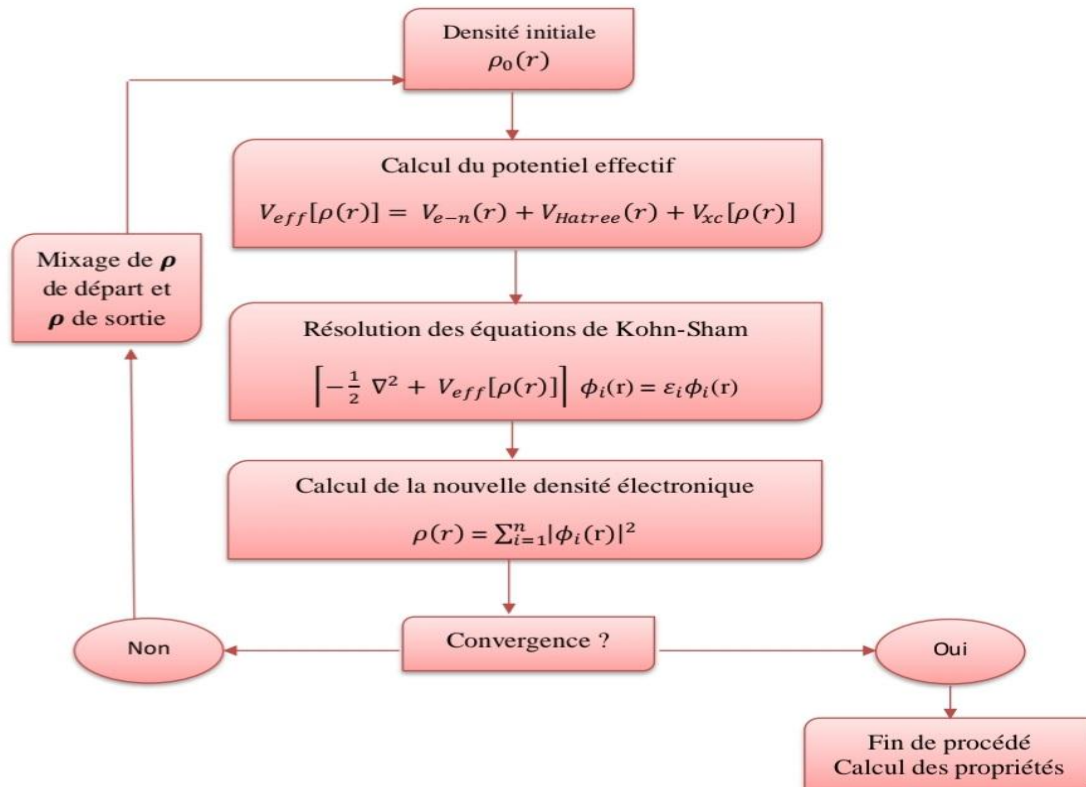


Figure I.1. Organigramme du cycle auto-cohérent.

I.7. Fonctionnelle d'échange-corrélation

Dans le cadre de l'approche orbitélaire de Kohn-Sham, elle ne donne aucune indication sur la structure analytique de la fonction d'échange-corrélation $Exc(r)$ selon la forme analytique. Il est indispensable de posséder cette fonctionnelle afin de résoudre l'équation de Schrödinger mono-électronique et d'obtenir la densité électronique précise d'un objet. Une structure avec plusieurs

électrons. La fonction d'échange-corrélation englobe tous les effets des interactions entre les électrons, qui peuvent être regroupés dans les deux catégories suivantes :

- **Effet d'échange**

Étant donné que les électrons sont des fermions, il est nécessaire que la fonction d'onde d'un système à plusieurs électrons soit antisymétrique. Il est impossible de localiser deux électrons de même spin au même endroit de l'espace en raison de cette propriété. Ce concept est appelé le concept de Pauli d'exclusion ou de corrélation de Fermi.

- **Effet de corrélation**

La corrélation électronique explique comment les électrons interagissent de manière répulsive dans un système quantique. On attribue principalement cette corrélation à la charge de l'électron. Toutefois, dans la méthode d'approximation de Hartree-Fock, cette corrélation est une surestimation. Puisque la fonctionnelle d'échange-corrélation n'a pas d'expression analytique précise, il est nécessaire d'introduire des approximations. On retrouve parmi celles-ci l'estimation de la densité locale (LDA) et l'estimation du gradient généralisé (GGA).

Ces approximations, comme la LDA et la GGA, offrent la possibilité de représenter et d'évaluer l'effet de corrélation selon la méthode de Kohn-Sham. Elles offrent un moyen de calcul fonctionnel qui permet de déterminer la densité électronique et d'obtenir des résultats numériques pour les systèmes à plusieurs électrons. En compte l'expression de cette fonction d'échange et de corrélation qui repose sur plusieurs approximations [11, 12].

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

La méthode de l'approximation de la densité locale (LDA) [13, 14] examine le potentiel d'échange - corrélation comme une quantité locale, définie à un point \mathbf{r} qui est faiblement influencée par les variations de densité autour de ce point. En ce qui concerne un point \mathbf{r} avec une densité $\rho(\mathbf{r})$, il y aura un potentiel d'échange et de corrélation similaire à celui d'un gaz homogène d'électrons ayant la même densité $\rho(\mathbf{r})$. L'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}^{LDA}[\rho]$ s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \cdot d^3\mathbf{r} \quad (\text{I.9})$$

Où : ε_{xc} représente l'énergie d'échange-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 - corrélation [12]: $\mathbf{E}_{xc} = \varepsilon_{xc}(\rho) + \varepsilon_x(\rho)$ et on peut écrire l'expression suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \cdot \{\varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_{corr}[\rho(\mathbf{r})]\} \cdot d^3\mathbf{r} \quad (\text{I.10})$$

L'approximation LSDA (Local Spin Density Approximation) est une forme plus générale de LDA qui prend en considération le spin de l'électron dans l'expression fonctionnelle [15].

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

L'énergie d'échange est souvent sous-estimée comme la principale source d'erreur de la LDA, tandis que l'énergie de corrélation est souvent surestimée, même si sa contribution à l'énergie totale est plus faible en valeur absolue. Ces deux erreurs sont souvent annulées. Afin de rendre les calculs DFT plus précis, il est nécessaire d'obtenir de meilleures approximations pour la fonction d'échange-corrélation. Certains écrivains ont proposé la définition d'une fonction de densité qu'ils ont liée à ses dérivées propres afin de tenir compte de l'homogénéité du système. Initialement, on considéra la LDA comme le premier terme d'un développement en série de Taylor :

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

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 généralisé (GGA ou Generalized Gradient Approximation en anglais) à l'origine du succès de la DFT :

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

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

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

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

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

Où F est une fonction du gradient de densité réduite (sans dimension). Les formalismes de la GGA sont nombreux, mais les plus couramment utilisés sont ceux développés par Perdew et

Wang (PW91-GGA), Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) et (GGA-WC) introduits par Wu et Cohen [12].

I.8. Pseudo potentiel

Le pseudo-potential [16,17] est une méthode de calcul largement employée pour analyser les structures de bandes. Depuis sa mise en place, cette approche s'est révélée extrêmement efficace pour l'analyse et la compréhension des caractéristiques électroniques des matériaux solides. En 1934, Fermi a introduit la méthode de pseudo-potential afin d'analyser les états atomiques des couches minces. La même année, Hellman suggéra que cette approche puisse être employée afin d'obtenir les niveaux d'énergie des atomes des métaux alcalins. Néanmoins, c'est en 1950 que son utilisation a été répandue, grâce à Phillips et Kleinman en 1959 qui ont utilisé la méthode des ondes planes orthogonalités (O.P.W).

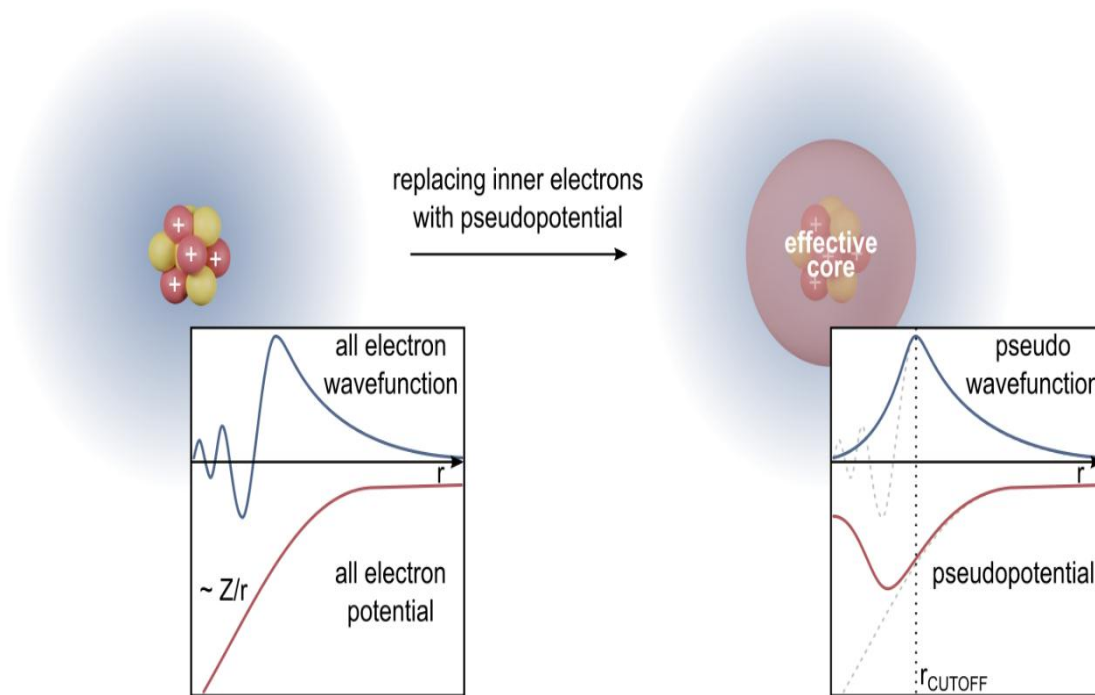


Figure I.8 : Pseudo potentiel

I.9.Code de calcul : (QUANTUM ESPRESSO)

La suite de codes de calcul QUANTUM ESPRESSO est conçue pour les structures électroniques et la modélisation de matériaux. Elle repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, une base

D'ondes planes et les pseudo-potentiels. Les conditions aux limites périodiques sont utilisées dans cette suite de codes pour traiter les systèmes cristallins. On traite également les systèmes finis en utilisant des super-cellules. QUANTUM ESPRESSO peut servir à la fois aux métaux et aux isolants. Nous pouvons représenter les cœurs atomiques à l'aide de pseudo-potentiels à norme conservée (NCPPs) ou Ultra soft (USPPs). Nous pouvons trouver différentes fonctions d'échange-corrélation (LDA, GGA ou plus avancées). Les corrections meta-GGA et hybrides fonctionnelles.

I.10.Simulations de base

Quantum ESPRESSO permet de réaliser différentes simulations de base, telles que le calcul des orbitales de Kohn-Sham pour des systèmes périodiques ou isolés, ainsi que de leurs énergies fondamentales.

- Amélioration totale de la structure des systèmes microscopiques et macroscopiques.
- Les systèmes magnétiques dans leur état fondamental, comprenant le magnétisme non colinéaire et le couplage spin-orbite.
- La dynamique moléculaire dès le départ ;
- Pour calculer les secondes et troisièmes dérivées de l'énergie pour une longueur d'onde donnée, nous utilisons la théorie de la fonctionnelle de la densité en perturbation (DFPT). Cela nous permet d'obtenir les courbes de dispersion des phonons, les interactions électron-phonons et phonons-phonons, les spectres infrarouges, etc. ;
- Calcul de la résonance magnétique nucléaire (RMN) ; Évidemment, Quantum ESPRESSO offre des caractéristiques plus avancées et d'autres sont en train d'être ajoutées [18, 19].

I.11.Algorithme Thermo-PWscf

L'algorithme Pwscf est utilisé pour effectuer les calculs de nature self-consistent. Il utilise une approche itérative pour atteindre la convergence, en utilisant une technique de diagonalisation à chaque étape, dans le cadre de la méthode pseudo-potentiel et ondes planes. L'algorithme utilise les pseudo-potentiels à norme conservée et ultra soft, ainsi que la méthode PAW (projector augmented waves). PWscf peut utiliser à la fois la GGA et la LDA pour évaluer le potentiel d'échange-corrélation, en incluant la polarisation de spin et le traitement du magnétisme non-colinéaire, tel que le magnétisme causé par des effets relativistes (interaction spin-orbite) ou en présence d'interactions magnétiques complexes (comme la frustration). La méthode de Broyden permet d'obtenir la convergence en échantillonnant la zone de Brillouin (BZ) en utilisant des instructions spécifiques pour les points K indiqués dans le fichier d'entrée ou en les calculant à partir d'une grille de départ uniforme. Nous détectons et exploitons automatiquement les symétries cristallines afin de simplifier et de réduire les coûts de code de calcul utilisés [19].

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 liège (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 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] S. Benotmane, Etude ab-initio des propriétés structurales, élastiques et électroniques de SrTiO₃, Mémoire de master, Université Tahar Moulay, Saida (2013).

[12] 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).

[13] K. Schwarz and P. Blaha: *Lecture Notes in Chemistry* 67 (1996) 139.

[14] R.M. Dreizler and J. da Providencia, *Density Functional Methods in Physics* (Plenum, New York) (1985).

[15] Cours de master 2 « Modélisation quantiques des matériaux ».

[16]. J. Chelikowsky, and M. L Cohen, *Phys. Rev B*.14 (1976) 552.

[17]. I. V. Abarenkov, and V. Heine, *Phil. Mag.* 13 (1965) 529.

[18] A. Davidov, *Théorie du solide* (1980).

[19] P. Giannozzi and all. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21(39) :395502, 2009.2009

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

Chapitre II : Propriétés Structurales, Élastiques, Électronique et Thermodynamiques

II.1. Introduction

La pérovskite est un minéral d'oxyde de titane de calcium, avec la formule chimique CaTiO_3 , voir la figure II.1. Le minéral a été découvert dans les montagnes des Urals de Russie par Gustav Rose en 1839 et est nommé d'après le mineralogiste russe Lev Perovski (1792–1856) [1].



Figure II.1: Pérovskite titanate de calcium (CaTiO_3)

Le terme pérovskite et la structure de la pérovskite sont souvent utilisés de façon interchangeable, mais alors que la véritable pérovskite (le minéral) est sous forme ABX_3 , voir la figure II.2.



Figure II.2: Pérovskite minérale

Les composés cristallins de formule ABX_3 , où A et B sont des cations et X est un anion, ont été désignés sous le nom de pérovskite. Une catégorie majeure de pérovskites est celle composée d'oxydes ternaires de l'expression ABO_3 . Le cation A est entouré de 12 atomes d'oxygène, tandis que la structure pérovskite ABO_3 est formée d'un enchaînement tridimensionnel d'octaèdres BO_6 connectés par les sommets (figure III.3). Il y a souvent une forme cubique, appartenant au groupe spatial Pm-3m sous n° 221 dans les tables cristallographiques mondiales. La symétrie peut varier de quadratique ou orthorhombique comme $LaBO_3$ avec $B = Cr$ ou Ti ou rhomboédrique comme $LaBO_3$

Avec $B = Mn, Ni, Co$ ou Cu .

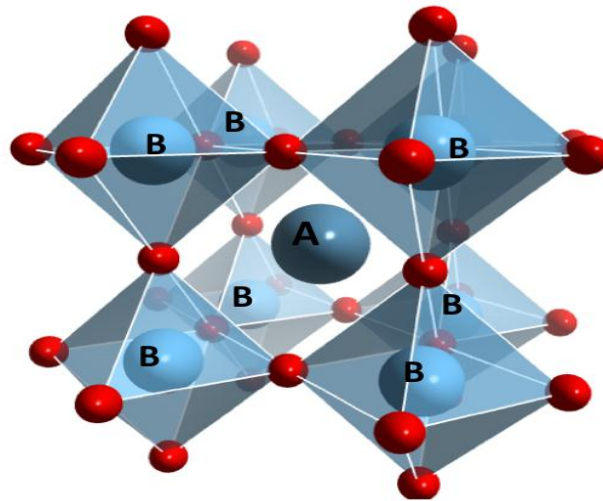


Figure.II.3 : Structure cristalline pérovskite ABO_3

II. 2. Différentes formes de pérovskite

De nombreuses recherches ont été menées dans divers domaines de la physique en raison de la structure très spécifique des pérovskites et leurs applications sont bien connues. Selon l'occupation des sites A et B, il existe deux catégories [2].

II.2.1 Pérovskites simples

Un seul type d'atome est utilisé pour les distinguer : $BaTiO_3$, $KNbO_3$, $NaTaO_3$ et $PbTiO_3$ (voir figure II.3).

II.2.2. Pérovskites complexes

Deux types d'atomes occupent l'un des deux sites A et B, $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, $\text{PbSe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$, $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ [3] (Voir figure II.4).



Figure II.4 : Pérovskites complexes

II.3. Utilisation des pérovskites

La pérovskite est l'un des matériaux les plus prometteurs en ce moment et pourrait être utilisée comme substitut au silicium dans les panneaux solaires. Il est possible de déposer la pérovskite en solution, ce qui facilite la création de cellules photovoltaïques de grandes surfaces. Les pérovskites sont couramment utilisées dans l'industrie afin de répondre aux besoins concrets de notre quotidien. Au Japon, les propriétés supraconductrices des pérovskites sont déjà exploitées par des trains à sustentation magnétique et des câbles électriques utilisés dans les réseaux de distribution urbains. Effectivement, ces matériaux font l'objet d'une étude approfondie en raison de leur permittivité diélectrique élevée, de leur coefficient piézoélectrique élevé, de leur ferroélectricité, de leur semi-conductivité, de leur activité catalytique, de leur thermoélectricité et, surtout, de leur faible coût. Actuellement, les matériaux de pérovskite suscitent de plus en plus d'intérêt et de pertinence en raison de leur capacité d'oxydation puissante, de leur non-toxicité et de leur stabilité à long terme contre la photo-corrosion [4]. Ces matériaux sont de plus en plus prometteurs et jouent un rôle crucial dans le domaine de l'électronique contemporaine. Nous les retrouvons dans de multiples domaines technologiques tels que les piles à combustible solides, les électrolytes solides, les actionneurs, les appareils électromécaniques, les transducteurs, l'électro-optique, les guides d'ondes, les fréquences laser et les cellules de mémoire de grande capacité [5], les capteurs

d'oxygène à haute température et les condensateurs de haute tension (High-voltage capacité) [6]. En particulier, à partir de leurs propriétés, les domaines d'application des matériaux pérovskites peuvent être regroupés de la façon suivante :

- **Oxydes magnétiques**

Ces matériaux se composent principalement de manganèse et ont récemment démontré une magnétorésistance considérable. Nous envisageons différentes utilisations de cette propriété surprenante, principalement liées aux technologies de stockage magnétique.

- **Composés ferroélectriques**

Ils sont utilisés pour le stockage de données comme des mémoires non volatiles, des mémoires à accès aléatoire et aussi comme des doubleurs de fréquences (utilisant les propriétés optiques non linéaires de ces matériaux), condensateurs, filtres ultrasonores, transducteurs ultrasonores et diodes optiques.

- **Composés anti-ferroélectriques**

Ils suscitent un intérêt pour le stockage d'énergie [7], à travers les transducteurs et les condensateurs de stockage d'énergie.

- **Composés pyroélectricités**

Ils sont utilisés essentiellement pour les détecteurs thermiques.

- **Oxydes piézoélectriques**

Dans le domaine industriel, elles sont employées comme capteurs de pression, dispositifs à ondes acoustiques de surface, horloges, injecteurs à commande piézoélectrique dans les voitures et nano-manipulateurs. Plusieurs matériaux pérovskites possèdent une capacité piézoélectrique (KNbO_3 , LiNbO_3 , LiTaO_3 , $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$).

- **Composants isolants à grand gap d'énergie**

Nous utilisons ce genre de matériaux pour fabriquer des condensateurs destinés au stockage.

- **Oxydes supraconducteurs**

Ces structures pérovskite se présentent comme de nouveaux matériaux pour répondre aux exigences du marché de l'électronique moderne. Cependant, elles présentent certaines limitations telles que des courants de la capacité électronique sont fortement influencés par la température et la tension appliquées, ce qui entraîne une température d'élaboration élevée, généralement supérieure à 400 °C.

II.4. Définition de $SrTiO_3$

Un oxyde isolant synthétique très utilisé en recherche fondamentale et appliquée sur les matériaux pour l'électronique du futur et la conversion et le stockage de l'énergie [8]. Cette découverte surprenante ouvre des perspectives prometteuses pour l'électronique qui profiterait de l'énorme variété des propriétés physiques (supraconductivité, magnétisme, thermoélectricité, piézo-électricité, pouvoir catalytique...).

II.5. Propriétés structurales

La compréhension des propriétés structurales des matériaux du point de vue microscopique dans des conditions normales et sous pression est essentielle.

II.5.1 Structure Cristalline

Les paramètres de son réseau de Bravais, son groupe d'espace et la position des atomes dans la maille sont essentiels pour décrire la structure cristalline. La structure cristalline est formée lorsque ces atomes se répètent dans l'espace en raison des opérations de symétrie du groupe d'espace. Ce concept est essentiel dans de nombreux domaines de la science et de la technologie [9].

II.5.1.1 Structure de type chlorure de sodium (NaCl) ou phase (B1)

La phase B1 est constituée d'un nombre égal d'ions de sodium et d'ions de chlorure (Figure II.5), placés 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 est cubique à face centré (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 [10] :

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

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

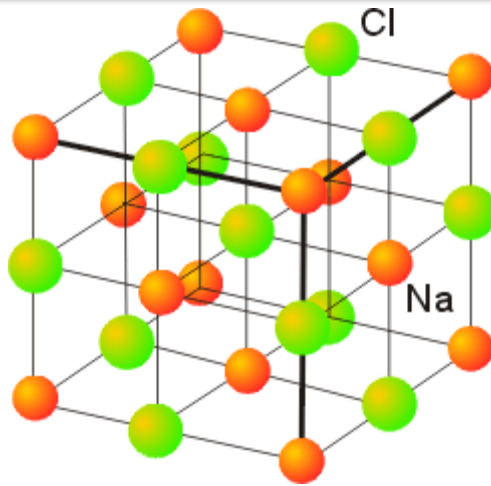


Figure II.5 : Représentation schématique de la structure NaCl (B1).

II.5.1.2 Structure de type chlorure de césium (CsCl) ou phase (B2)

La structure chlorure de césium est représentée sur la figure II.6. 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 et le nombre de coordination est huit [10]. Le groupe d'espace est Pm-3m avec le numéro 221.

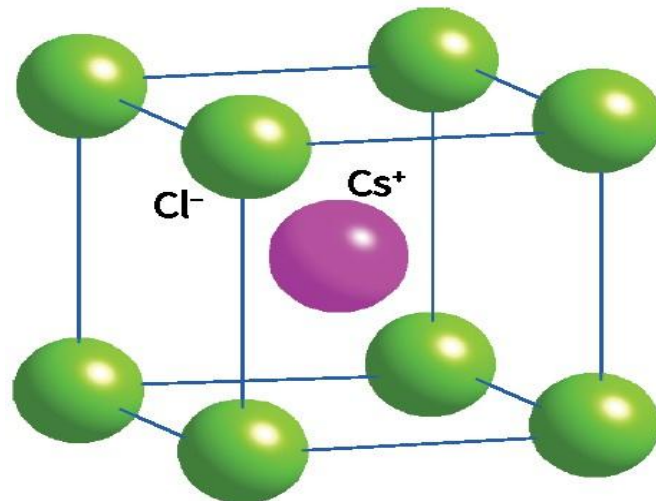


Figure II.6 : Représentation schématique de la structure CsCl (B2).

II.5.1.3 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 cristallin) [11].

- ❖ Les coordonnées des atomes de **Zn** sont $(0, 0, 0)$; $(1/2, 1/2, 0)$; $(1/2, 0, 1/2)$; $(0, 1/2, 1/2)$.
- ❖ Les coordonnées des atomes de **S** sont $(1/4, 1/4, 1/4)$; $(3/4, 1/4, 3/4)$; $(1/4, 3/4, 3/4)$; $(3/4, 3/4, 1/4)$.

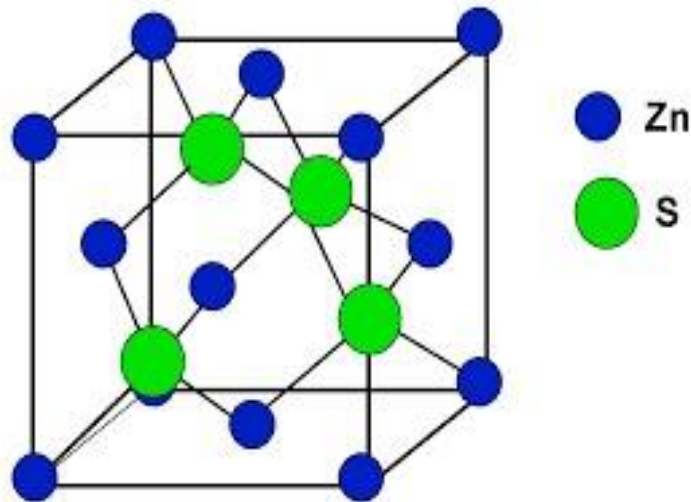


Figure II.7: Représentation schématique de la structure Zinc Blende (B3).

II .5.1.4. Première zone de Brillouin

En utilisant la notion de « zone de Brillouin » pour décrire les caractéristiques physiques d'un cristal où la symétrie de translation joue un rôle essentiel [12]. Grâce à cette théorie, il est possible de définir de manière précise la répartition des niveaux d'énergie et la maille primitive de Weigner Seitz qui constitue la première zone de Brillouin [13]. Le volume le plus petit de cette maille élémentaire du réseau réciproque. La première zone de Brillouin dans la structure de type zinc blende est un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube (Figure II.8). Elle possède un centre de symétrie initialement noté Γ , tandis que les axes ou les lignes de haute symétrie sont Δ , Λ , Σ . Les zones de haute symétrie sont les points de rencontre entre chaque axe et les frontières de la première zone de Brillouin, et elles jouent un rôle essentiel dans la théorie de la structure de bande [14].

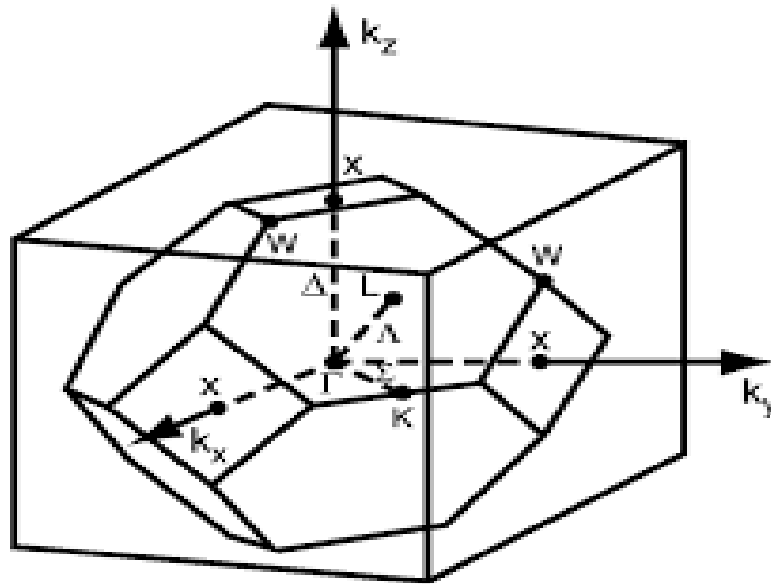


Figure II.8 : Zone de Brillouin de la structure (NaCl, zinc-blende) [15].

II .5.1.5. 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 et 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.5.1.6. 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.6. Propriétés électroniques

II.6.1. Notion de bandes d'énergie

Nous pouvons classer les matériaux solides en trois catégories : les isolants, les semi-conducteurs et les conducteurs. Les caractéristiques électriques d'un matériau dépendent des concentrations électroniques des différentes bandes autorisées. Le déplacement des électrons à l'intérieur de chaque bande est responsable de la conduction électrique. En raison de l'impact du champ électrique sur le matériau, l'électron développe une énergie cinétique qui est opposée au champ électrique. En comptant une bande d'énergie vide, il est clair qu'elle ne renferme pas d'électrons et ne contribue pas à la création d'un courant électrique. Cela s'applique également à une bande pleine. Effectivement, un électron n'est capable de se déplacer que si une zone libre (un trou) se trouve dans sa bande d'énergie. Donc, un matériau qui présente des bandes d'énergie vides ou pleines est considéré comme un isolant. Il est possible d'obtenir une telle configuration pour des énergies de gap supérieures à ~ 6 eV, car pour de telles énergies, l'agitation thermique à 300 K ne peut pas faire passer les électrons de la bande de valence à celle de conduction par cassure de liaisons électroniques. Les bandes d'énergie peuvent donc être soit vides, soit pleines [16].

Un semi-conducteur possède une capacité d'isolation à une température de 0 K. Néanmoins, ce genre de matériau présentant une énergie de gap inférieure à celle de l'isolant (~ 1 eV), présentera une bande de conduction légèrement peuplée d'électrons et une bande de valence légèrement dépeuplée en raison de l'agitation thermique ($T=300$ K). Étant donné que la conduction est liée au nombre d'électrons dans une bande d'énergie presque vide et au nombre de trous dans une bande presque pleine, il est possible de conclure que la conduction d'un semi-conducteur peut être considérée comme « médiocre ». Lorsque les bandes de valence et de conduction interpénètrent, cela signifie qu'il n'y a pas d'énergie de

gap pour un conducteur. Ainsi, la bande de conduction est partiellement remplie (même à basse température), ce qui permet à la conduction du matériau d'être élevée [17].

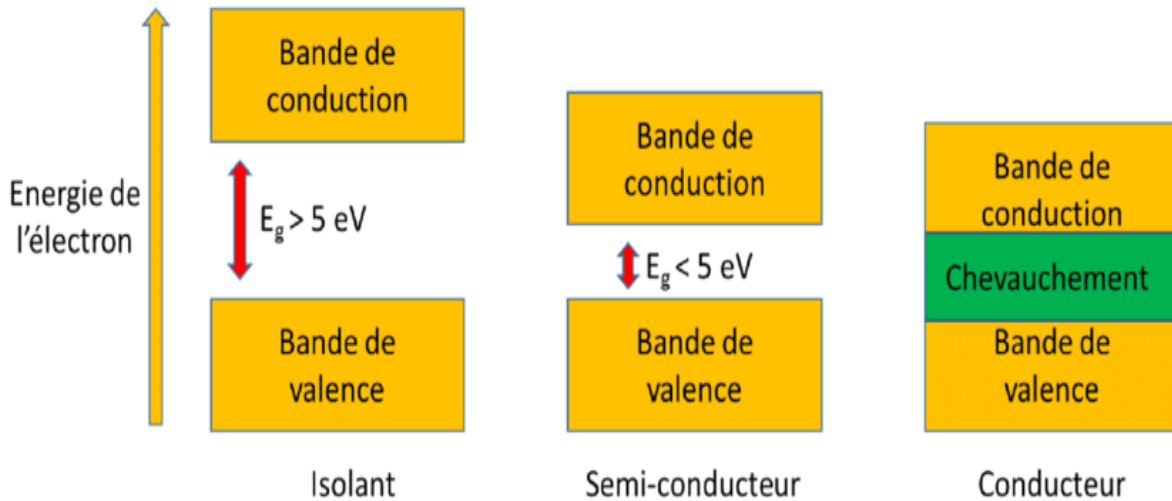


Figure II.9 : Bandes d'énergie des différents matériaux [16].

II.6.2. Densité d'états

La densité d'états (DOS) joue un rôle essentiel dans la compréhension de la structure des bandes électroniques. Elle évalue le nombre d'états électroniques ayant une énergie spécifique dans le matériau en question. La majorité des caractéristiques de transport électronique sont déterminées en se basant sur la compréhension de la densité d'états. Il est également possible de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans un matériau (en calculant le taux d'occupation de chaque état électronique) et ainsi évaluer le transfert de charge entre les orbitales et les atomes [18].

II.6.3. Statistique de Fermi-Dirac

II.6.3.1. 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 [19].

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

Grâce à l'agitation thermique des atomes, les électrons reçoivent de l'énergie qui leur permet d'atteindre les niveaux supérieurs qui sont libres, tout comme les conducteurs. La distribution

électromagnétique est contrôlée par une probabilité d'occupation appelée statistique de Fermi-Dirac avec $KT=2610^{-3}$ eV à 30 K, qui est décrite par la formule suivante :

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

II.7. Propriétés élastiques

L'origine de ces propriétés réside principalement dans les forces de liaison entre les atomes ou les molécules qui composent un solide. La déformation d'un cristal soumis à une contrainte est linéaire en fonction de cette contrainte. Si la contrainte est levée, le solide revient à son état initial de manière réversible, ce comportement est appelé "**élastique**". Nous constatons également que la quantité de déformation est liée aux contraintes mises en place. En microscopie, cela signifie que le tenseur de déformation d'un cristal est lié au tenseur de la contrainte selon **la loi de Hooke** [20].

II.7.1. Constantes élastiques et critères de stabilité

La recherche sur la relation entre la pression et les constantes élastiques peut nous fournir des renseignements sur l'instabilité mécanique liée à la transition de phase. À une certaine pression, il est essentiel d'établir un nouvel arrangement atomique et une nouvelle structure est plus adaptée que la structure habituelle. Selon BORN, les critères de stabilité sont un ensemble de conditions qui doivent être remplies par les constantes élastiques afin de garantir la stabilité du cristal. Les critères du système cubique sont exprimés par les équations suivantes [21] :

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

Ensuite, il s'est révélé que les critères de Born ne sont applicables que lorsque la pression est nulle. Ensuite, on applique les critères de stabilité à un ensemble de conditions valides à pression non nulle, qui se rapprochent des conditions de Born à pression nulle. Les équations fournissent les critères généralisés pour le système cubique comme suit :

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

$$G = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12} - 2P) > 0 \quad \text{II.4}$$

$$G' = C_{44} - P > 0 \quad \text{II.5}$$

II.7.2. Modules d'élasticité

II.7.2.1. 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 [22] : $\mathbf{B} = -\frac{P}{\Delta V/V}$

Pour un matériau à symétrie cubique, ce module est donné par : $\mathbf{B} = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12})$

II.7.2.2. Module de Young

Le module de Young E (Eq II.6) est un rapport entre la contrainte de traction appliquée et la déformation que subit un matériau [23].

$$\mathbf{E} = \frac{\delta}{\varepsilon} \quad \text{II.6}$$

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

II.7.2.3. 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.

$$\mu = \frac{\delta}{\theta} \quad \text{II.7}$$

Pour un matériau isotopique, le module d'Young E s'exprime en fonction du module de rigidité B et du module de cisaillement par cette expression [24]:

$$\mathbf{E} = \frac{9B\mu}{(9B+\mu)} \quad \text{II.8}$$

II.7.2.4. 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 [25] :

$$\nu = \frac{(l_0 - l)/l_0}{(L_0 - L)/L_0} = -\frac{\Delta l/l_0}{\Delta L/L_0} = -\frac{\varepsilon_{yy}}{\varepsilon_{xx}} \quad \text{II.9}$$

Figure (II.10) montre la contraction du matériau perpendiculairement à l'effort appliqué.

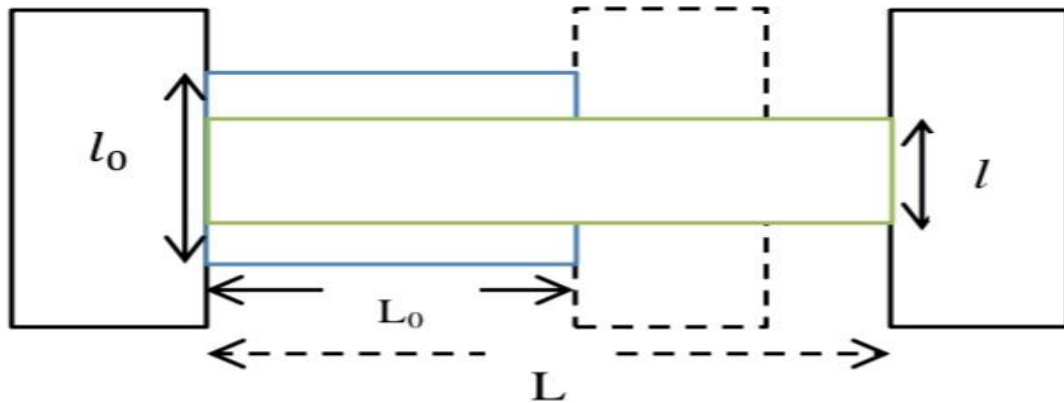


Figure II.10 : : Illustration de la contraction d'un matériau.

Où l_0 , L_0 sont la largeur et la longueur initiales, l et L la largeur et la longueur après la traction. Pour un matériau isotrope, le coefficient de Poisson ν s'exprime en fonction du module de rigidité B et du module de cisaillement μ par cette expression [25] :

$$\nu = \frac{3B - 2\mu}{2(3B + \mu)} \quad \text{II.10}$$

II.7.2.5. Rapport B/G

Pour déterminer si un matériau est fragile ou ductile, Pugh 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, en revanche pour ($B/G < 1.75$), le matériau est fragile [26].

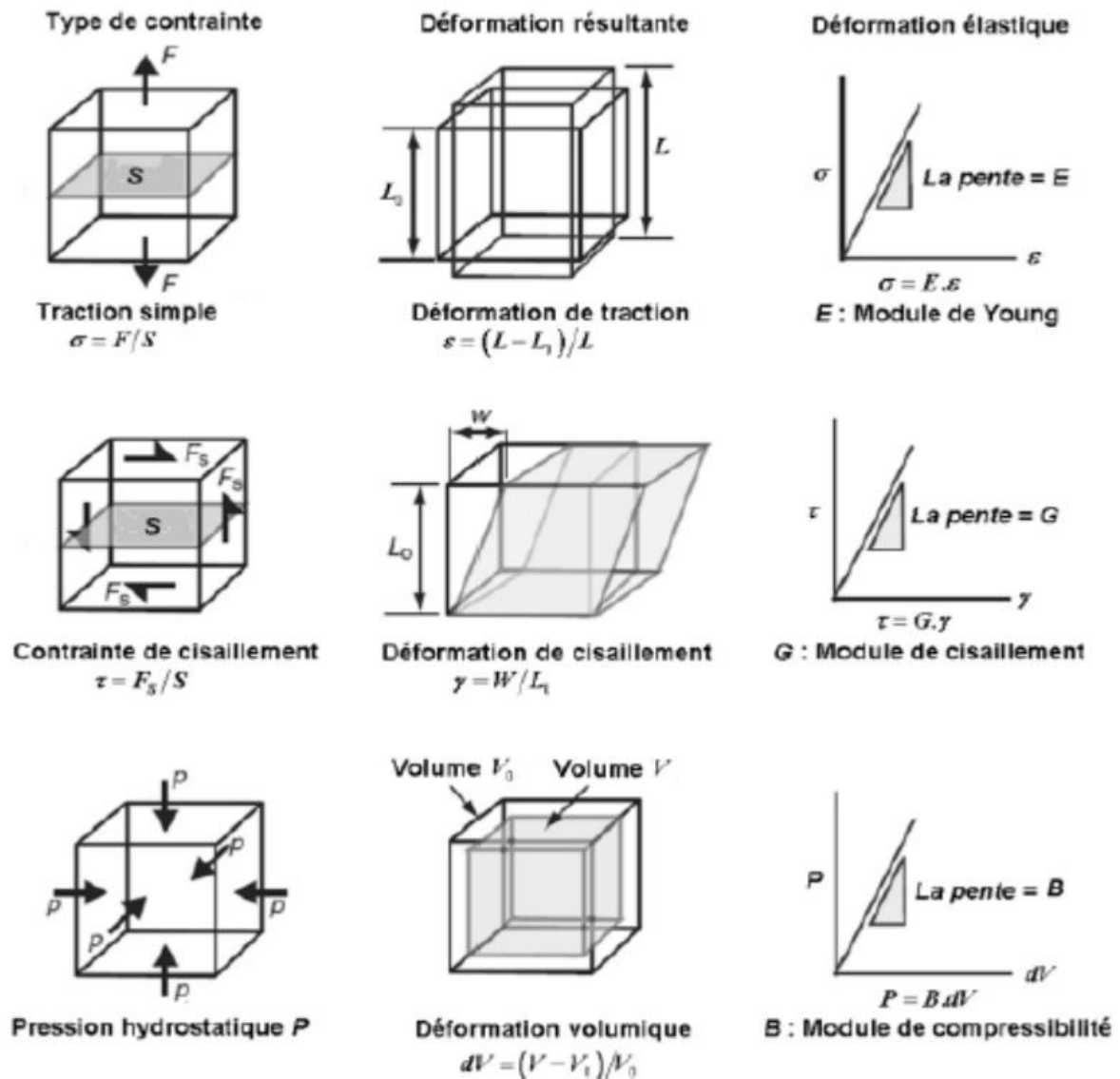


Figure II.11 : Schéma des différents modules d'élasticité isotropes : module de Young E , module de compressibilité B et module de cisaillement G [26].

II.8. Propriété thermodynamique

Les propriétés thermodynamiques jouent un rôle crucial dans l'explication de certaines caractéristiques des semi-conducteurs, notamment à des températures et des pressions élevées. La thermodynamique est la discipline scientifique qui explore les phénomènes liés à la notion de « température ». Un atome unique dans un récipient se déplace selon les lois de la mécanique habituelles. Si, en revanche, on ajoute un ensemble d'atomes et qu'on forme un gaz, les lois de la mécanique demeurent bien sûr applicables, mais en plus, un concept nouveau émerge : celui de la température du gaz T . La présence de la température est limitée aux systèmes qui renferment un grand nombre de particules [27].

En thermodynamique, nous constatons l'existence de T , puis nous l'exploitons à partir d'un principe d'énoncé très général. Ainsi, la thermodynamique constitue une science phénoménologique. En effet, les variables de base sont des variables macroscopiques telles que P (pression) et T (température) [28].

II.8.1. Notion des phonons

Les atomes d'un cristal ne se maintiennent pas en place. En raison de la température ou d'une excitation électromagnétique, ils souffrent d'une oscillation par rapport à une position d'équilibre (stable). En cas de déplacement d'un noyau, cela entraîne une modification du nuage électronique causée par un effet d'écran. En cas de faibles amplitudes d'oscillations, on parle d'harmoniques, ce qui signifie que les forces sont proportionnelles aux déplacements (loi de Hooke) [29].

Le phonon est une notion de mécanique quantique qui repose sur la notion de dualité entre les ondes et les corpuscules. D'après le contexte expérimental, le phonon peut se présenter soit sous forme d'onde, soit sous forme d'un paquet élémentaire. L'importance de l'analyse des phonons dans la physique de la matière condensée réside dans leur rôle crucial dans de nombreuses propriétés physiques comme la conductivité thermique des solides [29].

II.8.2. Quelques équations fondamentales de la thermodynamique

II.8.2.1. Dilatation thermique

La dilatation thermique résulte directement de la modification de la distance moyenne entre les atomes (ou molécules) d'une substance en raison de la variation de la température. Les amplitudes de vibration des atomes, dans la structure cristalline des solides, subissent des variations. La dilatation linéaire désigne la variation d'une seule dimension d'un solide (longueur, largeur ou épaisseur). Elle peut varier en fonction des différentes directions, cependant, si la dilatation est identique dans toutes les directions, elle est appelée isotrope.

Le coefficient de dilatation thermique d'un solide, calculé avec α , représente la capacité d'un matériau à se dilater ou à se contracter en fonction de la variation de température (amplitude des vibrations atomiques de la structure) ou la tendance de la matière à changer de taille à différentes températures. Plus le coefficient de dilatation est bas, moins la déformation du matériau sera importante.

La dilatation thermique d'un corps résulte des variations de l'énergie potentielle, qui sont liées à la distance moyenne entre les atomes d'une paire, à une température T . Lorsqu'un matériau est chauffé de manière uniforme, il présente une déformation qui est proportionnelle à la

variation de température pour une petite variation autour d'un point de fonctionnement donné. Ceci permet d'introduire un tenseur de dilatation thermique. Ce tenseur peut s'écrire comme suit [30] :

$$\varepsilon_{ij} = \alpha_{ij} \Delta T \quad \text{II.11}$$

ε_{ij} : la déformation.

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

ΔT : la variation de la température.

II.8.2.2. 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) [31]. Il faut noter que la capacité thermique théorique maximum pour des gaz multi-atomiques de plus en plus grands à des hautes températures approche aussi la limite Dulong-Petit de $3 R$ 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, elles 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 [32].

A toute température, la chaleur spécifique c_v est usuellement exprimée en fonction de la température de Debye θ_D . Dans l'approximation harmonique et à basse température, la relation reliant les deux précédentes quantités peut s'écrire sous la forme [32,33] :

$$C_v = 234 n k_B (T/\theta_D)^3 \quad \text{II.12}$$

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

Références

- [1] E. C. C. d. Souza and R. Muccillo, "Properties and applications of pérovskite proton conductors," *Materials Research*, vol. 13, pp. 385-394, 2010.
- [2] K. Momma and F. Izumi, « VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data », *J. Appl. Crystallogr*, 44, 1272-1276 (2011).
- [3] A Aydi, Elaboration et caractérisation diélectrique de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $MSnO_3$ (M=Ba, a), thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, (2005).
- [4] N. Serpone, E. Pellizzetti, *Photocatalysis: Fundamental and Applications*, WileyPublisher, p. 1(1989).
- [5] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.* 95 69(1995).
- [6] V.E. Henrick, P.A. Cox, *the Surface Science of Metal Oxides*, Cambridge University Press, New York, (1994).
- [7] O. Auciello, J.F. Scott, R. Ramesh, *Phys. Today* 51 (7) 22(1998).
- [8] S. Liu, Z. Xiu, J. a. Liu, F. Xu, W. Yu, J. Yu, et al., "Combustion synthesis and characterization of perovskite $SrTiO_3$ nanopowders," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 457, pp. L12-L14, 2008.
- [9] BOUCENNA Sara. MEMOIRE de MAGISTER ; Université Ferhat Abbas–SETIF.
- [10] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 7th édition (Dunod, Paris 1998).
- [11] M. Berkat, "Etude et simulation d'une structure à base de $GaSb_{1-x}N_x$ /GaSb pour la détection," Mémoire de Master, Université Saad Dahlab, Blida, (2016).
- [12] V. Fock, *Z. phys.* 61, 126 (1930); 62, 795 (12927).
- [13] Slater, J. C. (1930), *Rev.* 35, 210.
- [14] J. M. Drolot, J. P. Bailon, J. Masounave, *des matériaux*, édition de l'école polytechnique de Montréal.
- [15] C. Ortolland, "Etude 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).

- [16] I. Chadli (2017), Synthèse et caractérisation des sels précurseurs Par la méthode sol-gel, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra.
- [17] Y. Berhail (2019), Etude par DFT des propriétés structurales, électroniques et élastiques de l'oxyde HoMnO_3 , Mémoire de fin d'étude en Master, Université Med Khider, Biskra.
- [18] 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).
- [19] R. Haichour, "Étude des propriétés structurales et élastiques sous haute pression de SrTiO_3 ," Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas, Sétif, (2011).
- [20] J. Wang, S. Yip, Phys. Rev. Lett. 71, (1993) 4182.
- [21] F.ARAB " Effet de la pression sur les propriétés structurales et élastiques du MgSe ", Université Ferhat Abbas–SETIF (2007).
- [22] 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).
- [23] S. Bouras, "Etude des propriétés physiques des composés semi-conducteurs A_2PtH_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).
- [24] B. Wachtman, W. Roger Cannon, and M. John Matthewson, "Mechanical properties of ceramics," John Wiley & Sons, Inc. (2009).
- [25] K Hadadi, Thèse de doctorat, université de Sétif (2013).
- [26] Elie. Belorizky et Wladmir. Gorecki, Introduction a la mécanique statistique, OFFICE PUBLICATIONS UNIVERSITAIRES (1993).
- [27] Mémoire de magister M. Souadkia 2007.
- [28] A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez, V. Luana, Comput. Phys. Commun. 182, 2232 (2011).
- [29] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A.Arais.
- [30] S. K. Obwoya, Polycopié de cours, Physique du solide, Université Virtuelle Africaine, http://en.wikipedia.org/wiki/Creative_Commons.
- [31] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Solid State Physics, 8th ed, Saunders College Publishing (1976).
- [32] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 8th edition, John Wiley & Sons, New York

(2005).

[33] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Compute. Phys. Commun.* 158 (2004) 57.

Chapitre III : Résultats et Discussions

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1. Introduction

Notre étude consiste à calculer les propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques de composé SrTiO_3 de structure cubique qui font partie de la famille des pérovskites. Grâce à l'approche du pseudo potentiel et aux ondes planes qui reposent sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

III.2. Détails de calcul

Nous avons réalisé des calculs ab-initio en utilisant la DFT, le type de pseudo potentiel utilisé est ultra-soft (USPP) le pseudo-potentiel pour les électrons de valence et le code de calcul QUANTUM ESPRESSO [1]. Ce code permet de calculer les caractéristiques structurales et électroniques. Afin de calculer les constantes élastiques, nous avons employé le code THERMO_PW [2]. Nous calculons les paramètres thermodynamiques de composé en utilisant le code Gibbs [3-4]. Le calcul de l'énergie d'échange et de la corrélation fonctionnelle est réalisé par l'approximation de gradient généralisé résolue par Perdew, Burke - Ernzerhof (GGA-PBE) [5]. La recherche de l'énergie de coupure (Cutoff Energy ou Ecutoff) joue un rôle capital dans l'obtention d'une convergence optimale, qui s'élève à 50 Ry avec les k-points ($k \times k \times k \cong 8 \times 8 \times 8$) qui correspondent au nombre total de 512 k points dans la zone réduite de Brillouin et dans la phase B1 (structure de type NaCl ou rock-salt).

III.3. Tests de convergence

Pour atteindre la stabilité du système étudié, il est nécessaire de raffiner deux paramètres essentiels de pseudo-potentiel, l'énergie de coupure (E_{CutOff}) et le nombre de points \mathbf{nk} dans la première zone de Brillouin. En raison de symétrie, les points irréductibles peuvent être réduits. Nous choisissons la valeur d'Ecutoff à 50 Ry et nous ajustons les valeurs de nk de 2 à 10. Ensuite, nous calculons l'énergie totale du système pour chaque valeur, en utilisant la valeur appropriée de \mathbf{nk} pour converger la valeur de l'énergie totale. Pour notre situation, la valeur sélectionnée est 8, ce qui équivaut à 512 points dans la première zone de Brillouin. De la même manière, nous obtenons la valeur d'Ecutoff en établissant nk à 8 et en ajustant Ecutoff de 20 à 50 Ry et nous calculons l'énergie totale correspondante pour chaque valeur. En effet, nous constatons que la valeur de Ecutoff = 50 Ry est adéquate pour garantir la

convergence de l'énergie totale. Après avoir sélectionné les valeurs de \mathbf{nk} et d'Ecutoff, nous pouvons commencer à simuler les différentes propriétés de SrTiO_3 . Le type du pseudo potentiel utilisé est un **mou qui sera noté « soft »**. Sachant que les pseudos potentiels ultra soft (USPP) permettent d'obtenir une très bonne précision, avec le rayon de coupure est petit, ainsi la concordance entre le pseudo potentiel et le potentiel réel est grand.

III.4. Propriétés structurales

La structure cristalline du composé analysé SrTiO_3 est B1, elle cristallise sous-groupe de symétrie « $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ » de numéro 221 et d'un réseau de bravais cubique, avec $a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Les atomes A, Ti et 3 O forment cette structure, et ils se situent dans les positions suivantes : Les sommets du cube $(0, 0, 0)$ sont chargés d'atome A avec 12 coordonnées, tandis que le centre du cube $(1/2, 1/2, 1/2)$ est chargé de manière plus importante avec 6 coordonnées. Au centre de chaque face du cube se trouvent les anions O $[(1/2, 1/2, 0) (1/2, 0, 1/2) (0, 1/2, 1/2)]$. Cette structure tridimensionnelle se manifeste sous la forme d'un empilement relativement compact qui empêche presque la formation de compositions interstitielles. Chaque élément possède la configuration électronique suivante :

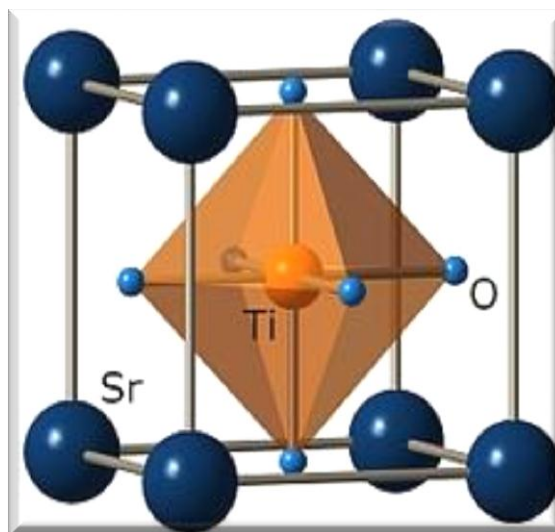
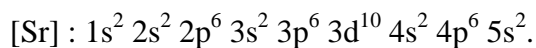
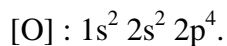
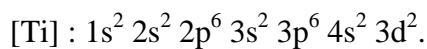


Figure III.1 : Structure cristalline de SrTiO_3

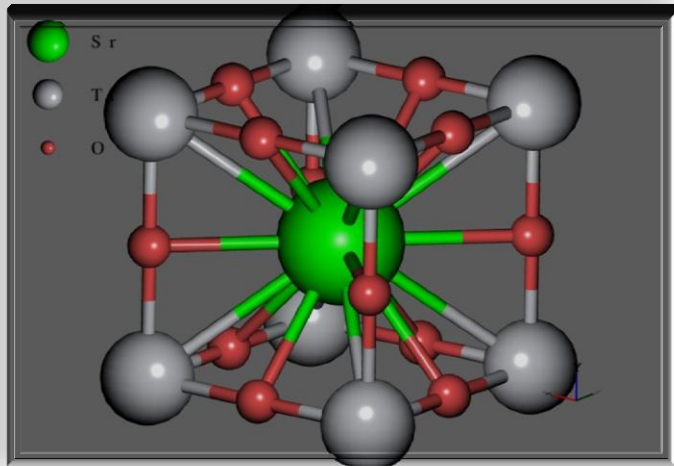


Figure III.2 : Structure cristalline de SrTiO₃

III.4.1. Optimisation des paramètres du réseau cristallin

Nous avons effectué le calcul de l'énergie totale à l'équilibre pour différents volumes de composé SrTiO₃ à raison de connaître des informations sur les caractéristiques structurales de nos matériaux, comme le paramètre du réseau (\mathbf{a}_0) et le module de compressibilité (\mathbf{B}_0) par rapport à la pression (\mathbf{B}'_0). Nous représentons les valeurs des énergies obtenues à l'aide de l'approximation (GGA-PBE) en fonction du volume de la maille. Ensuite, nous avons tracé de l'énergie en se basant sur 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 :

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

E_0 : l'énergie d'équilibre, B'_0 : la dérivée du module de compressibilité en fonction de la pression P est [7] :

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

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

Les deux grandeurs B et B'_0 sont mesurées en ajustant une équation d'état en fonction de $P(V)$ ou $E(V)$ des données expérimentales ou théoriques. Le paramètre de l'équilibre du réseau " a_0 " correspond au minimum de la courbe $E(V)$ selon l'approximation (GGA-PBE) du composé SrTiO_3 en phase B1. La figure III.3 montre la variation de l'énergie totale en fonction du volume.

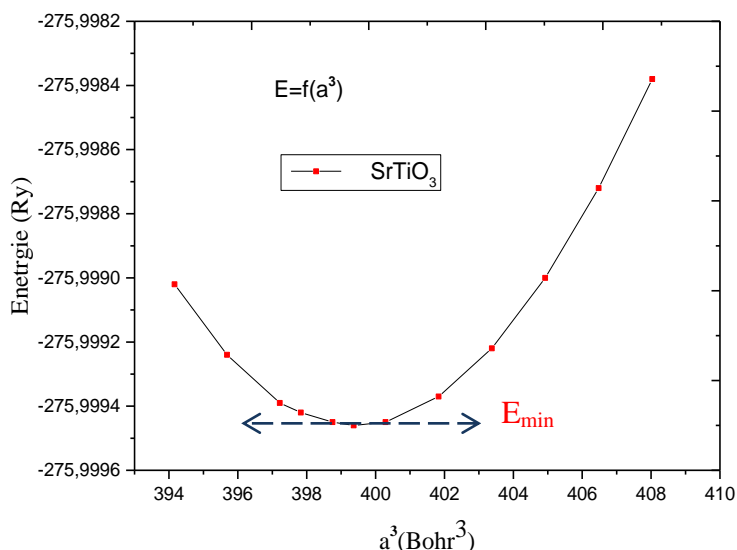


Figure III.3: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de SrTiO_3 par l'approximation (GGA- PBE) à pression nulle.

Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau III.1.

Tableau III.1: Constante de réseau optimisée a_0 (Å) et le module de compressibilité B_0 (GPa) de SrTiO_3 sont calculés à l'aide d'approche (GGA-PBE) et en comparant avec les données expérimentales et d'autres valeurs théoriques.

Composé / Méthode	GGA-PBE	Expérimentale	Théorie
SrTiO₃			
a_0 (Å)	3.89	3.89 ^a [12] 3.90 ^b [11]	3.86 [8] 3.95 [9] 3.93 [10] 3.85 [12]
B_0 (GPa)	182.6	174 ^b [11]	200 [8]

^a T à 0 K.

^b À température ambiante.

III.5. Propriétés élastiques de composé SrTiO₃

L'élasticité joue un rôle crucial dans l'analyse de la stabilité, car elle doit être considérée dans l'analyse des forces mécaniques. L'objectif est de déterminer les constantes élastiques C_{ij} qui lient la contrainte à la déformation et d'extraire les caractéristiques mécaniques et physiques des matériaux.

III.5.1. Calcul des constantes élastiques :

Les propriétés mécaniques des solides sont calculées en fonction de trois constantes élastiques indépendants appelées C_{11} , C_{12} et C_{44} [14] qui déterminent absolument le comportement élastique d'un monocristal cubique. Pour cela, nous effectuons le calcul ces constantes élastiques à l'équilibre et sous pression hydrostatique afin d'analyser la résistance de ce composé en structure NaCl [15].

La combinaison des trois axes maintient inchangés les tenseurs de rigidité et de l'affabilité. En plus, l'énergie d'élasticité positive est indispensable pour assurer la stabilité du réseau cristallin. Cette énergie représente l'effort fourni pour entraîner la déformation du cristal.

La condition d'énergie positive du cristal cubique conduite au déterminant suivant :

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

a) $C_{11} > 0, C_{44} > 0$

b) $\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} \\ C_{12} & C_{11} \end{bmatrix} > 0 \Rightarrow (C_{11} + C_{12})(C_{11} - C_{12}) > 0 \Rightarrow C_{11} > C_{12}$

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

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

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

Nos résultats des C_{11} , C_{12} et C_{44} pour le composé étudié est indiqué dans le tableau III.2, en comparant avec les données expérimentales et théoriques disponibles. Pour le système cubique, les trois coefficients de rigidité élastique indépendants C_{11} , C_{12} et C_{44} peuvent décrire la rigidité élastique de point vue mécanique pour ce matériau. Le coefficient élastique C_{11} représente la mesure de la résistance à la déformation par une contrainte appliquée sur le plan (100), tandis que C_{44} représente la mesure de la résistance à la déformation par rapport à une contrainte de cisaillement appliquée sur le plan (100). Ces coefficients élastiques sont en fonction des paramètres élastiques, à savoir le module de Young, le module de cisaillement et le rapport de Poisson. Le tableau III.2 regroupe les constantes élastiques C_{ij} de SrTiO_3 qui confirment les critères de stabilité mécanique de ce composé. Ce matériau est plus résistant à la compression unidirectionnelle que la déformation par cisaillement, car la valeur de C_{11} est grande par rapport à C_{12} et C_{44} .

Tableau III.2 : Constantes élastiques calculées C_{ij} (en GPa) des composés SrTiO_3 à $P=0$ GPa et $T=0$ K par rapport aux valeurs expérimentales à température ambiante et théoriques.

Composé / Méthode	GGA-PBE	Expérimentale	Théorie
SrTiO₃			
Constants élastiques			
C_{11}	328.19	317.2 [8]	389 [9], 3015 [10]
C_{12}	78.71	102.5 [8]	105 [9], 137.4 [10]
C_{44}	112.57	123.5 [8]	155 [9], 137.8 [10]
$C_{11}-C_{12} > 0$	249,48		
$(C_{11}+2C_{12}) > 0$	485,61		

En calculant les modules de compressibilité B , de cisaillement G , le de Young E et le coefficient de Poisson ν en fonction des constantes élastiques à partir des approximations de Voigt-Reuss-Hill (VRH) et la déformation hydrostatique nous permet d'évaluer les paramètres suivants (B , E , G et ν) pour notre composé comme suit :

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

$$E = \frac{9BG}{3B + G}$$

$$\nu = \frac{3B - E}{6B}$$

$$G = \frac{1}{2} \left[\frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} + \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \right]$$

Tableau III.3 : Comparaison des valeurs calculées du module de compressibilité B , du module de cisaillement G , du module de Young E , du rapport B/G et du coefficient de Poisson ν de SrTiO_3 à $P = 0$ GPa et à $T = 0$ K.

Composé	Référence	B	G	E	B/G	ν
SrTiO_3	Notre travail	161.87	117.28	283.39	1.38	0.208
	Théorie	172.63[16]	116.18[16]	284.67[16]	1.48 [16]	0.209 [16]

Le module d'Young est une mesure de la rigidité solide. Le solide d'un module d'Young élevé est considéré comme rigide. Selon la règle de Pugh, la ductilité et la fragilité sont prédites à travers les valeurs de B/G . La valeur critique de 1,75 sépare le comportement ductile et fragile. Dans notre cas, la valeur de $B/G=1.38$ est inférieure à 1,75 pour le composé SrTiO_3 , ce qui indique leur comportement fragile. D'autre part, Frabstsevich a suggéré l'utilisation du coefficient de Poisson pour cette distinction, en classant le composé avec $\nu = 0.208 < 0,26$ comme fragile.

III.6. Propriétés électroniques :

La détermination le type du matériau (conducteur, semi-conducteur, isolant) est basé sur les caractéristiques électroniques d'un matériau. Elles ont une relation étroite avec les caractéristiques physiques, car elles permettent d'avoir une compréhension approfondie des phénomènes physiques. Nous devons évaluer les énergies en utilisant les techniques de champ auto-cohérent (Self Consistent Field « SCF »). Ces méthodes incluent les électrons et elles utilisent des calculs plus complexes avec l'approximation (GGA-PBE).

III.6.1. Structures de bandes d'énergie :

Les électrons dans un cristal ne pouvaient pas occuper que certains niveaux d'occupation énergétique. Deux électrons forment une bande d'énergie. Les niveaux d'énergie les plus faibles (les énergies négatives) sont caractérisés par des électrons fortement liés aux atomes du cristal, aussi appelés niveaux de cœur.

Il sera nécessaire de déplacer ces électrons et de les retirer de l'atome en leur fournissant une énergie adéquate.

La composition de la bande de SrTiO_3 le long des axes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin a été calculée en utilisant la méthode (GGA-PBE). Le gap d'énergie est la largeur de la bande interdite, laquelle est l'intervalle d'énergies située entre l'état de plus basse d'énergie de la bande de conduction et l'état de plus haute d'énergie de la bande de valence. Notre type de gap est direct au point Γ et sa valeur $E_g = 2.2$ eV qui est illustrée par la figure III.4.

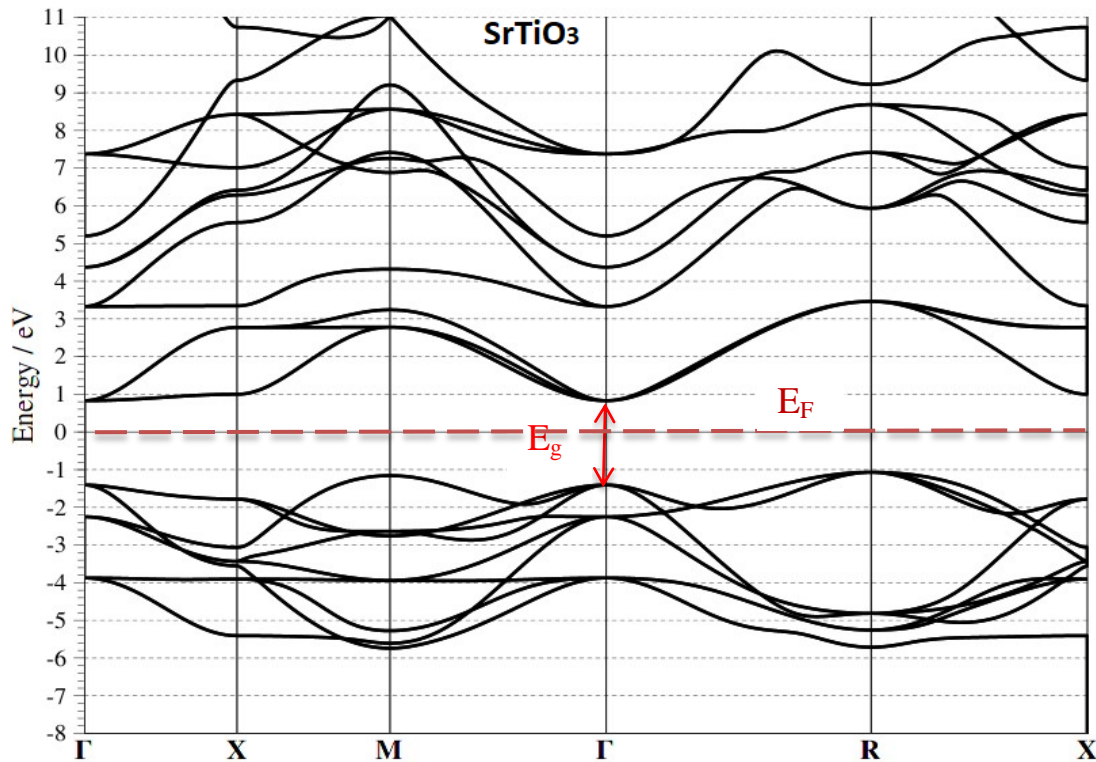


Figure III.4: Structure des bandes d'énergies à pression nulle pour SrTiO₃

En observant la courbe précédente, le composé possède un comportement semi-conducteur et que les valeurs obtenues sont plus proches des valeurs théoriques que des valeurs expérimentales [17-18].

III.6.2. Densité d'états

Pour avoir une idée sur la contribution des niveaux de la structure de la bande électronique up et down dans la zone de Brillouin, il est nécessaire d'introduire la densité d'états électroniques (Density Of States DOS) qui permet de déterminer la répartition générale des états électroniques des matériaux en fonction de l'unité d'énergie, ce qui permet de déterminer la nature et les états qui sont responsables d'interactions des liaisons chimiques entre les atomes du cristal et le type d'hybridation

Les densités d'états électroniques partielles (PDOS) pour les divers éléments qui le composent en projetant la densité sur des harmoniques sphériques de type s, p, d, f, ainsi que la densité d'état totale (TDOS). Les résultats obtenus ont été illustrés dans la figure III.5.

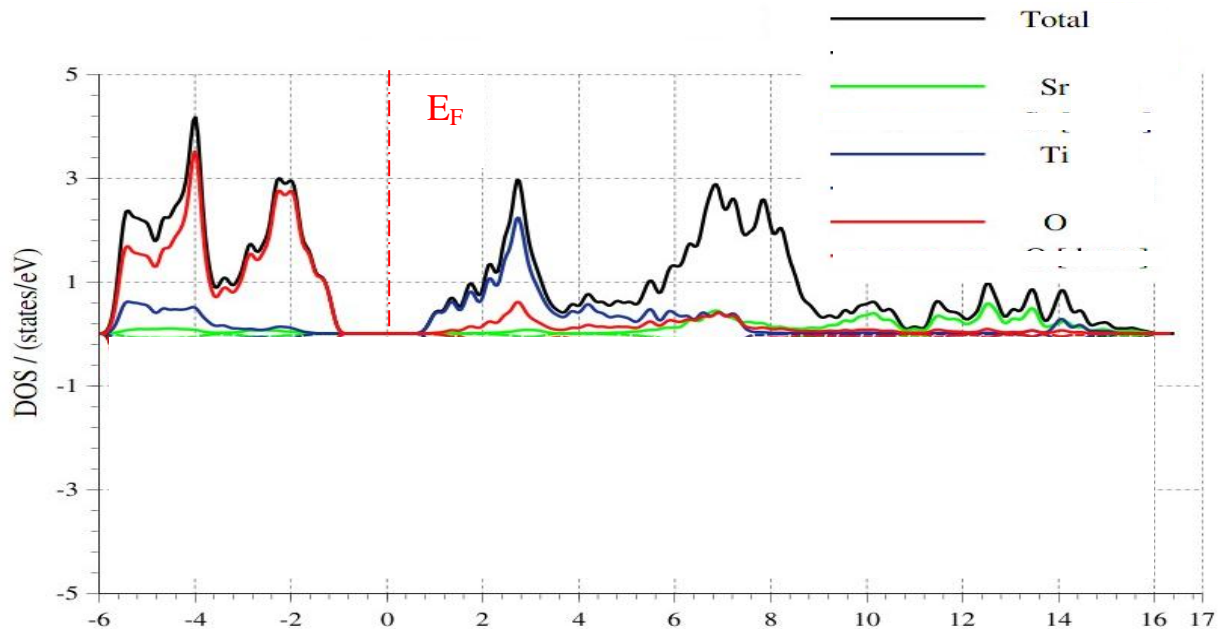


Figure III.5 : Densités d'états électroniques totale et partielles obtenues par (PBE-GGA) de composé SrTiO_3

Nous remarquons que la contribution de l'atome d'oxygène est dominante à travers la bande de valence, en revanche, la bande de conduction est dominée par les orbitales de Sr. Pour l'atome O, nous constatons que la bande de valence contient deux régions énergétiques distinctes séparées entre (-4 eV et -2 eV) est dominée par la contribution de l'orbitale **p** de l'atome O. En plus, dans la bande de conduction, une seule région entre (2.4 et 6 eV) est dominée par la contribution de l'orbitale **p** de l'atome O. Pour l'atome Ti, nous remarquons que la bande de valence contient une seule région énergétique. La partie entre (-4 eV et E_F) est dominée par la contribution de l'orbitale **Ti-d**. En revanche, la bande de conduction contient une seule région entre (2.3 et 6 eV) qui est dominée par la contribution de l'orbitale **d**. Donc, pour la bande de valence, nous distinguons une contribution forte de l'atome O par rapport les atomes Ti et Sr. Par contre, dans la bande de conduction, nous classons une contribution forte de l'atome Ti par rapport les atomes O et Sr [19-20].

III.7. Propriétés thermodynamiques de composé SrTiO₃

III.7.1. Influence de la température

Les propriétés thermodynamiques de SrTiO₃ sont calculées par l'application du modèle de Debye quasi-harmonique. La fonction de Gibbs hors équilibre $G^*(\chi; P, T)$ est donnée par l'équation (4) [21-22] :

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

L'énergie totale par unité de formule est $E(\chi)$ avec χ représentant les positions atomiques et les paramètres de la maille. $P(v)$ est la pression hydrostatique constante et A_{vib} , est l'énergie libre de Helmholtz qui inclut les contributions de la vibration du réseau au changement d'énergie et d'entropie. Cette énergie est fréquemment obtenue par les calculs de dynamique du réseau d'approximation quasi harmonique [23]. Les constantes élastiques sont calculées pour déduire le coefficient de Poisson ν , ce qui permet de réduire la fonction de Gibbs hors d'équilibre par rapport au volume.

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

Après avoir résolu l'équation 5, nous pouvons obtenir l'équation d'état thermique, le module de compressibilité isotherme, la capacité calorifique spécifique C_V à volume constant et température (T), tandis que C_V 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 capacité de prévoir thermodynamique est la phase stable d'un système à une température et une pression spécifique. Le modèle quasi-harmonique de Debye est applicable dans la plage de température allant de 0 à 1400 K, ce qui a permis de déterminer les propriétés thermiques de SrTiO₃. La représentation graphique 6 illustre la relation entre les constantes du réseau et

la température à pression nulle. Cela implique que la température à cette pression entraîne une augmentation de constante du réseau ($\Delta a = 0,001 \text{ \AA}$) jusqu'à $T=1400 \text{ K}$. Il est évident que la dilatation de la structure cristalline de SrTiO_3 en fonction de la température est plus importante.

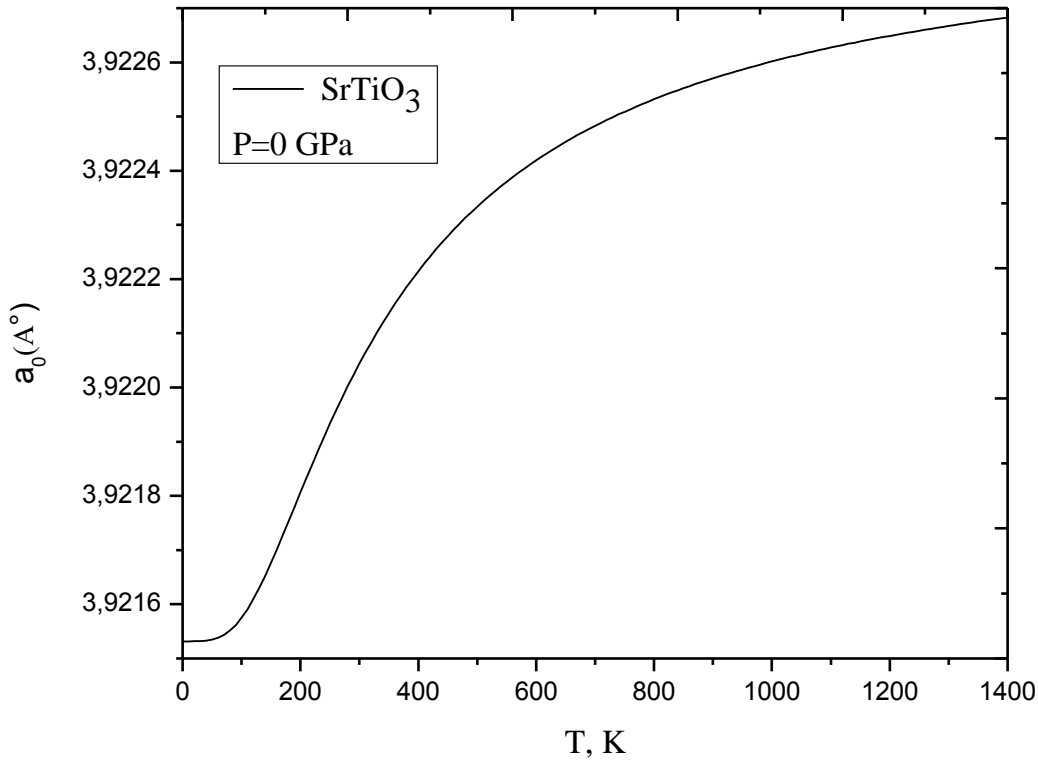


Figure III.7 : Variation de la constante du réseau (a_0) avec la température pour SrTiO_3 .

III.7.2. Module de compressibilité

III.7.2.1. Effet de la température

La figure 7 illustre la relation entre le module de compressibilité \mathbf{B} et la température à pression nulle. Il est observé que le module de compressibilité augmente en fonction de la température de 0 à 1400 K.

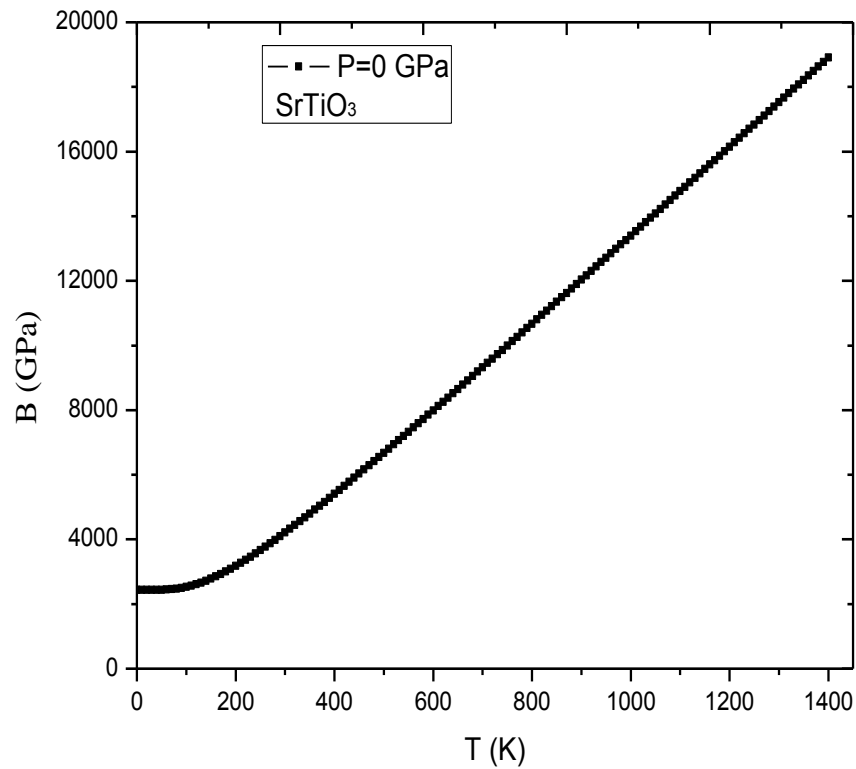


Figure III.7 : Variation du module de compressibilité **B** avec la température à pression nulle pour SrTiO₃

III.7.3. Capacité calorifique à volume constant C_v

La figure 8 présente la fluctuation de la chaleur spécifique à volume constant (C_v) de SrTiO₃ en fonction de la température (T). D'après les résultats, il ressort que la capacité calorifique à la pression nulle est liée aux basses températures. A température élevée, nous avons constaté que la capacité calorifique à 1200 K dépasse la limite de Dulong-Petit [24]. La valeur calculée de C_v est 123.7 J/mol K, ce qui signifie qu'il absorbe moins de chaleur et ce qui le rend plus isolant thermique.

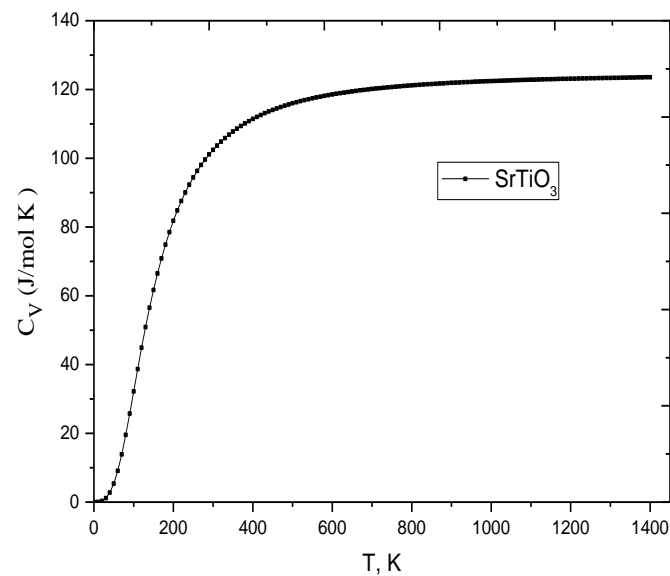


Figure III.8 : Variation de la chaleur spécifique C_V à volume constant avec température à pression nulle pour SrTiO_3 .

III.7.4 Effet de la température sur le coefficient de dilatation thermique α

La figure III.9 représente l'effet de la température sur le composé SrTiO_3 à la pression nulle. La courbe obtenue montre que la température augmente entre 0 et 200 K, la valeur de coefficient de dilatation thermique augmente d'une manière rapide, ensuite sa valeur augmente très lentement en fonction de la température jusqu'au 200 K. En plus, nous avons remarqué que la valeur de coefficient de dilatation thermique du composé est très sensible à la température qui devient le point critique.

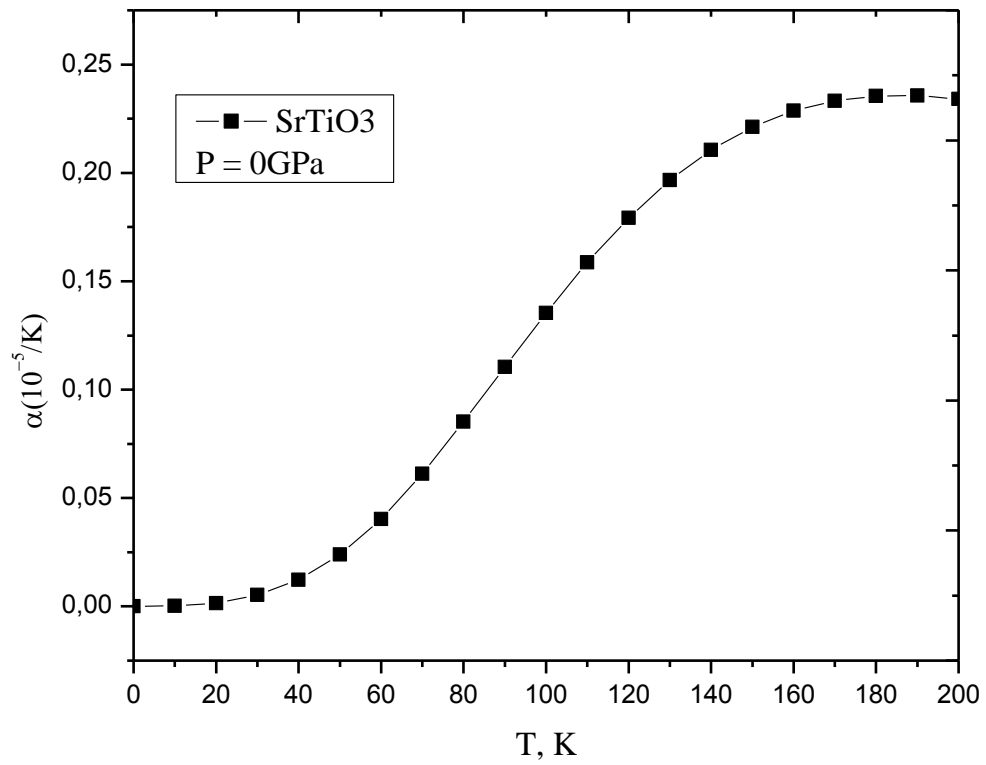


Figure III.9 : Variation du coefficient de dilatation α avec température à pression nulle.

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://dalcorso.github.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. Cockyane, 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. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Clarendon, Oxford, 1954).
- [16] R.O. Bell, G. Rupprecht, *Phys. Rev.* 129 (1963) 90.
- [17]. 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>.

[18]. C. H. Peng, J.F. Chang, S. Desu, Mater.Rés.Soc.Symp.Proc.243, 21(1992).

<https://doi.org/10.157/PROC-243-21>.

[19]. J. W. Haus, “Dispositifs nanophotoniques, principes fondamentaux et applications de nanophotonique (Woodhead Publishing, 2016), Vol. 341–395.

[20]. 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).

[21]. 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).

[22] U.V. Waghmare, K.M. Rabe, Phys. Rev. B 55, 6161 (1997).

[23]. 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).

[24]. A.T. Petit, P.L. Dulong, Ann. Chim. Phys. 10, 395 (1819).

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce mémoire, nous avons effectué des calculs sur les propriétés structurales, élastiques et électroniques de pérovskite cubique SrTiO_3 en utilisant la méthode de pseudo-potential de Perdew-Burke-Ernzerhof pour analyser l'énergie d'échange et de corrélation qui basant sur l'approximation du gradient généralisé (GGA) qui est implémentée dans le code Quantum Espresso. Les propriétés thermodynamiques de ce composé ont été calculées par le programme Gibbs 2 qu'est basé sur l'approximation quasi harmonique du modèle de Debye.

■ Propriétés structurales

Nous avons calculé à l'équilibre le paramètre de maille (a_0) et le module de compressibilité (B_0) pour SrTiO_3 en utilisant l'équation d'état de Birch-Murnaghan (BFGS). Les propriétés structurales obtenues à l'état d'équilibre sont en accord avec celles calculées par d'autres méthodes.

■ Propriétés élastiques

Les constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) ont été calculées, ce qui suggère que SrTiO_3 possède une élasticité isotrope. Nos résultats correspondent parfaitement aux valeurs expérimentales présentes dans la littérature. En ce qui concerne le coefficient de Poisson ν , le module de Young E et le rapport de B/G , il ressort que le SrTiO_3 est un matériau stable mécaniquement.

■ Propriétés électroniques

Nos calculs montrent que le comportement de SrTiO_3 est un semi-conducteur qui indique la présence d'un gap direct de **2,2 eV** au point Γ . Le haut de la bande de valence est résulté essentiellement des états O. Le bas de la bande de conduction est dû principalement aux états **Ti-3d**.

■ Propriétés thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques (C_v et α) ont été déterminés en se basant sur l'approximation quasi harmonique de Debye. Les valeurs obtenues ont été discutées.

L'effet de la température sur le module de compressibilité (B) du composé a été aussi examiné, et les résultats obtenus indiquent un comportement presque linéaire.