

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE GUELMA

Faculté des mathématiques et de l'informatique et des sciences de la matière
Département des sciences de la matière



Mémoire de Master

Spécialité : Physique de la matière condensée

Présenté par :

LABIDI Mohamed

Etude des propriétés des perovskites

Encadré par :
Pr. Badis BENNECER

Juin 2016

DÉDICACE

Je dédie ce travail à ma mère et à mon père.

A mes frères et à ma Soeur Amina.

Aux petites enfants : Idriss et Heithem.

*A mes amis Abdelghani, Mehdi, Salim, Dali, Mohamed,
N.salim, ainsi que mon ami et enseignant a notre
Université Mr Mourad Hadjeris.*

A tous ceux qui me sont chères.

REMERCIEMENTS

Merci !

C'est un signe de reconnaissance

Avant tout, il apparait opportun de rendre grâce a ALLAH de m'avoir donné le courage, la volonté, la patience et le savoir-faire afin d'accomplir ce travail.

Merci tout particulièrement :

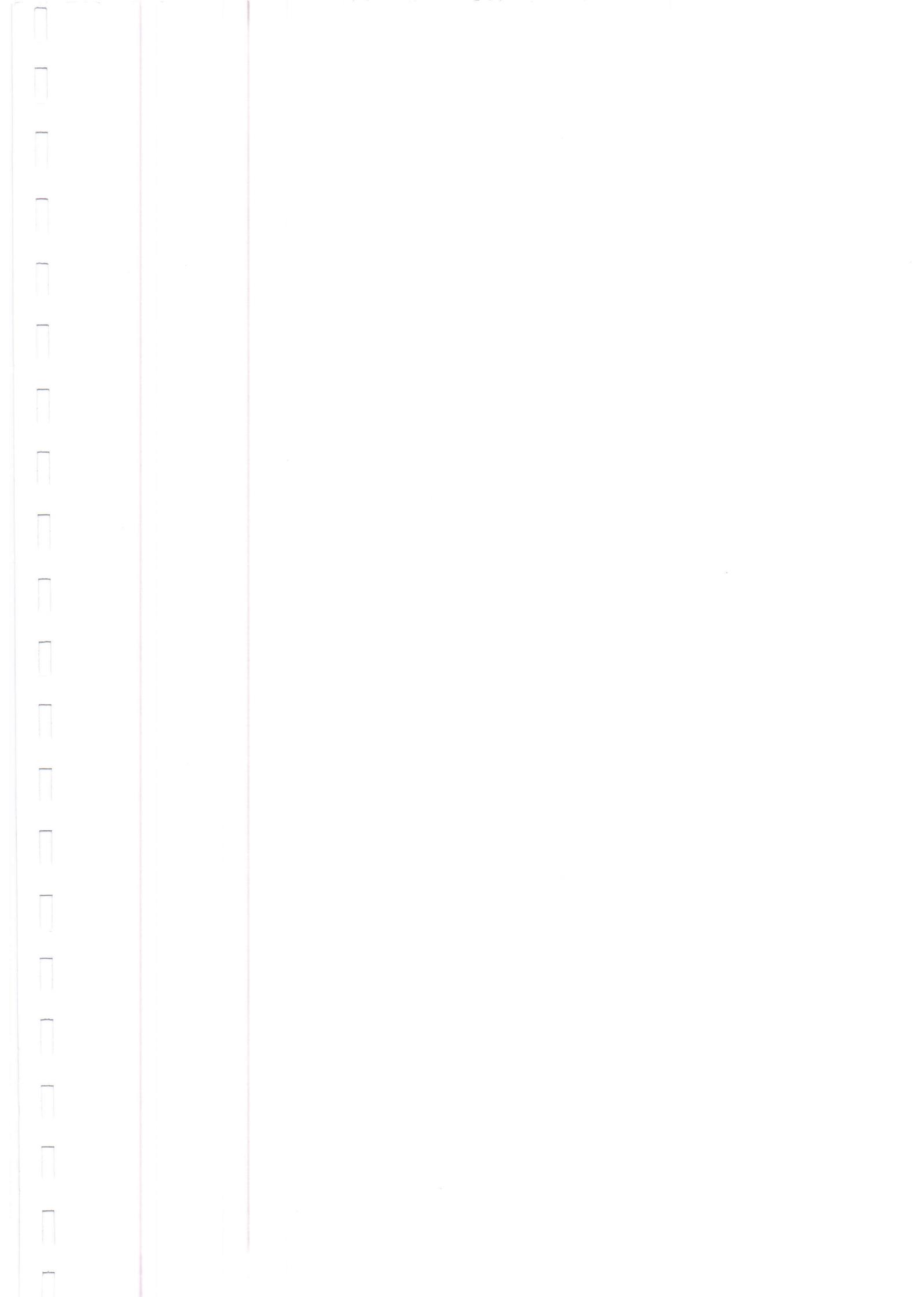
Je doit beaucoup à mon encadreur *Pr.Badis bennecer* à l'Université de GUELMA qui a pu me faire profiter de sa science. Il m'a offert son temps et sa patience, ses conseils remarques et critiques ont toujours été d'une aide précieuse pour moi. J'ai beaucoup appris a son contact et ce fut un grand plaisir de travailler avec lui. Je voudrai lui adresser mes vifs remerciements et de lui témoigner ma sincère reconnaissance.

Aux membres de jury de m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

A tous mes enseignants surtout Pr. Boufelfel, Pr. Daoudi, Dr. Zanat et tout les memebres du labos de physique

pour leurs aides spécialement Dr. Souadkia.

Enfin merci aux personnes qui lirons ces quelques pages.



Etude des propriétés des pérovskites

Mohamed Labidi

3 juillet 2016

RÉSUMÉ

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques, vibrationnelles et thermodynamiques du perovskite $CaSiO_3$ dans le cadre de théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous avons utilisé la méthode des pseudopotentiels et la base des ondes planes.

Les résultats obtenus pour les propriétés structurales avec l'approximation LDA sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. Nos résultats de calcul sur les constantes élastiques et des phonons indique une stabilité dynamique de la phase cubique du perovskite. Nous avons calculés et interprétés le spectre des phonons et déterminés les constantes de forces, les constantes diélectriques et les charges effectives. On a calculé aussi les propriétés thermodynamiques.

ABSTRACT

In this work we present first-principles predictions of the properties of cubic $CaSiO_3$ perovskite using the plane-wave pseudopotential within the local density approximation of the Density Functional Theory. we have studied the structural, vibrationnal, elastic and thermodynamic properties using the pseudopotential method and the plane wave basis. The results for the structural properties are in good agreement with the available experimental ones. Our calculated elastic and phonon spectra show that this compound is stable in the cubic perovskite structure. The interatomic force constants, the dielectric constants and the Born effective charges and some thermodynamic function in function of temperature are evaluated.

TABLE DES MATIÈRES

1	Cadre theorique	3
1.1	Introduction	3
1.2	L'équation de Schrödinger	3
1.2.1	Hamiltonien	3
1.3	Approximation de Born-Oppenheimer	5
1.4	Approximation de Hartree et Hartree-Fock	5
1.4.1	Approximation des électrons sans interaction	5
1.4.2	Approximation de Hartree-Fock	6
1.5	Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	8
1.5.1	Théorème de Hohenberg-Kohn	8
	Premier Théorème	8
	Deuxième Théorème	9
1.5.2	Les équations de Kohn- Sham	9
1.5.3	Approximation de la densité locale (LDA)	11
1.5.4	Approximations du gradient généralisé (GGA)	12
1.6	Dynamique cristalline et Theorie de pertubation DFPT	12
1.6.1	L'approximation harmonique	12
1.6.2	La théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT)	13
1.7	Ondes planes et Pseudopotentiels	13
1.7.1	Première zone de Brillouin	13
1.7.2	Théorème de Bloch	14
1.7.3	L'énergie de coupure	15
1.7.4	Méthode des pseudo-potentiels	16
1.8	Conclusion	19
2	Le perovskite $CaSiO_3$	22
2.1	Introduction	22
2.2	Approche structurale	23
2.2.1	Structure idéale du perovskite $CaSiO_3$	23
2.2.2	Facteur de tolérance	25

2.3	Distorsions de la structure idéale	26
2.4	Applications	27
3	RESULTATS ET DISCUSSIONS	30
3.1	Introduction	30
3.2	Détails de calcul	30
3.3	Propriétés structurales	32
3.4	Propriétés élastiques	35
3.4.1	Loi de Hook	35
3.4.2	Les constantes élastiques pour symétrie cubiques	35
3.4.3	Vitesse des ondes élastiques	39
3.5	Propriétés vibrationnelles	40
3.5.1	Phonon et Matrice dynamique	40
3.5.2	La relation de dispersion	42
3.5.3	Spectre des phonons du perovskite $CaSiO_3$	42
3.5.4	Les constantes de forces "IFC"	44
3.5.5	Charges effectives de Born et Constante diélectrique	45
3.6	Propriétés Thermiques	48

LISTE DES TABLEAUX

3.1	Paramètre de réseau (a_0)	34
3.2	Les trois constantes élastiques (c_{ij}), le module de compressibilité(B),	37
3.3	La densité (g/cm^3) , Les vitesses du son longitudinal v_l et transversal v_t (km/s) de $CaSiO_3$ en fonction de la pression(GPa).	39
3.4	Fréquences de phonons(en cm^{-1}) de $CaSiO_3$ aux points de haute symétrie Γ, X, M, R , pour pressions 0 GPa et 5GPa respectivement.	44
	45	
3.6	Les charges effectives de Born et les constatntes diélectriques statique ϵ_0 et électronique ϵ_∞ de $CaSiO_3$	46

TABLE DES FIGURES

1.1	Première zone de brillouin [16]	14
1.2	pseudo-potentiel des fonctions d'ondes de valence et du potentiel.	17
2.1	Deux différentes façons de représenter la structure pérovskite ABO ₃ cubique. (a) l'ion B dans l'octaèdre des ions d'oxygènes; (b) L'octaèdres d'oxygènes BO ₆ dans la maille élémentaire de la structure pérovskite.	24
2.2	Directions de déformation d'une structure perovskite	26
3.1	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de CaSiO ₃	33
3.2	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de CaSiO ₃	34
3.3	Variation des constantes élastiques C _{ij} et B en fonction de la pression de CaSiO ₃	38
3.4	Spectre des phonons a P=0 GPa	43
3.5	Variation de l'énergie libre, l'énergie interne, l'entropie et la chaleur spécifique en fonction de la température pour CaSiO ₃	49

INTRODUCTION GENERALE

Le perovskite est le nom donné à l'honneur de minéralogiste russe le Comte Lev Alexe-
vich von Perovski (1792-1856) par le géologue Gustav Rose en 1839 quand il a décrit le
titanate de calcium $CaTiO_3$, l'oxyde minéral découvert dans les montagnes d'Oural.

Le nom de perovskite est maintenant utilisé pour désigner tout membre d'une très grande
famille de composés ayant la formule de ABX_3 et pour lequel l'ion B est entouré d'un
octaèdre d'ions X. Les anions X sont entourés par 2 cations B et 4 cations A. De nombreux
oxydes fonctionnels se cristallisent dans cette structure pérovskite.

Parmi ces oxydes, le silicate de calcium $CaSiO_3$ qui représente entre 6 et 12 pour
cent de la croûte inférieure de la terre ; c'est la troisième phase la plus abondante après
 $(Mg, Fe)SiO_3$.

Les propriétés monocristallines du perovskite $CaSiO_3$ sont importants pour notre compréhension
des phénomènes physiques comme la propagation des ondes élastiques ou sismiques pour
la géophysique ou pourvue ces multiples applications dans l'industrie.

Plusieurs études ont été faites pour ce minéral mais l'absence de consensus entre les études
théoriques et expérimentales appelle à de nouvelles enquêtes avec de nouvelles perspec-
tives et méthodes.

Dans ce mémoire on va étudier les propriétés physiques du perovskite $CaSiO_3$ utilisant

CHAPITRE 1

CADRE THEORIQUE

1.1 Introduction

Dans la physique de la matière condensée, la compréhension des phénomènes physiques dans des systèmes qui comportent très grand nombre de particules élémentaires (ions et électrons) passe par la résolution des problèmes quantiques sur la base de plusieurs approximations simplificatrices afin de donner une description microscopiques fiable de ces phénomènes physiques dans le solides et de mieux comprendre l'origine de leurs propriétés.

1.2 L'équation de Schrödinger

1.2.1 Hamiltonien

Dans la mécanique quantique, pour déterminer toutes les propriétés du système, la base est de résoudre l'équation de Schrödinger où chaque état stationnaire du système quantique est décrit par une fonction d'onde $\Psi(R, r)$ qui est la fonction propre (vecteur propre) de l'équation :

$$H\Psi = E\Psi. \tag{1.1}$$

où H est l'Hamiltonien du système et E est l'énergie propre qui correspond à l'énergie totale du système. L'Hamiltonien H se compose de cinq termes :

$$H_{total} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_k^N \frac{\nabla_i^2}{M_k} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_k^N \sum_{k'}^N \frac{e^2 Z_k Z_{k'}}{4\pi\epsilon_0 R_{kk'}} - \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}. \quad (1.2)$$

où :

m : est la masse de l'électron.

r_{ij} : est la distance entre l'électron i , et l'électron j .

M_k : est la masse du noyau k .

$R_{kk'}$: est la distance entre les centres des noyaux k et k' .

$Z_k, Z_{k'}$: les nombres atomiques des noyaux k et k' .

D'une façon condensée H s'écrit.

$$H_{total} = T_{n(R)} + T_{e(r)} + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee}. \quad (1.3)$$

où H est la somme de l'énergie cinétique des noyaux (N) positionnées en \mathbf{R} et celle des électrons (e) positionnées en \mathbf{r} , ainsi que les différentes interactions entre eux.

Il existe des solutions exactes de cette équation pour quelques systèmes très simples (atome d'hydrogène ou ion H_2^+ par exemple) mais dans les problèmes compliqués (tridimensionnelles et a plusieurs coprs), le recours à un certain nombre d'approximations est inévitable vue le nombre très élevé de degrés de liberté ($3n+3N$) et d'interactions. Par la suit les unités utilisées seront les unités atomiques, et l'unité de longueur est le Bohr :

$$a_0 = 0.5292 \text{ \AA}. \quad m_e = 1. \quad e = 1. \quad \hbar = 1 \text{ et } 4\pi \epsilon_0 = 1$$

1.3 Approximation de Born-Oppenheimer

L'Approximation de Born-Oppenheimer [1] revient à découpler les mouvements des électrons de ceux des noyaux sur la base de la différence de leurs masses et de leurs vitesses (masse du proton environ 1800 fois de celle de l'électron). Dans le cadre de cette approximation, le mouvement des noyaux est négligeable devant celui des électrons. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. L'hamiltonien électronique est défini par :

$$H_{total} = T_{e(r)} + V_{ne} + V_{ee}. \quad (1.4)$$

Cette approximation est utilisée pour déterminer les structures électroniques et vibrationnelles des matériaux solides.

1.4 Approximation de Hartree et Hartree-Fock

1.4.1 Approximation des électrons sans interaction

L'approche développée par Hartree en 1928 [3] consiste à modéliser l'interaction de Coulomb par un potentiel effectif $V_{Hartree}$, agissant sur chaque électron traduisant l'effet du champ moyen de l'ensemble des autres électrons comme :

$$V_{Hartree} = \sum_j \int dr' \psi_j(r) \psi_j^*(r) \frac{1}{|r' - r|}. \quad (1.5)$$

et à écrire la fonction d'onde à N électrons comme le produit de fonctions d'ondes monoélectroniques qui sont orthogonales entre elles :

$$\psi(r) = \prod_{i=1}^{N_{el}} \psi_i(r) = \psi_1(\mathbf{r}_1) \times \psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \times \psi_N(\mathbf{r}_N). \quad (1.6)$$

Chacune de ces fonctions d'ondes est solution de l'équation :

$$H_{eff}\psi_i(r) = [-\nabla^2 + V_{Hartree}(r) + V_{ext}]\psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r). \quad (1.7)$$

où V_{ext} est le potentiel du aux noyaux et le potentiel $V_{Hartree}(r)$ depend de ψ_i . La résolution de cette équation se fait de manière autocohérente. Cette approximation sert de base pour résoudre le problème des électrons en interaction mais elle ne traite pas les électrons comme des fermions.

1.4.2 Approximation de Hartree-Fock

En 1930, Fock [4] a montré que la fonction d'onde de Hartree viole le principe d'exclusion de Pauli. Il a ajouté un terme d'échange pour corriger ce problem. La fonction d'onde $\psi(r)$ est remplacé par un déterminant de Slater des fonctions d'ondes monoélectronique, qui est antisymétrique par rapport à l'échange des électrons :

$$\psi(\vec{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \cdots & \cdots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{pmatrix} \quad (1.8)$$

La fonction d'onde étant normalisée, on peut montrer que l'énergie s'écrit :

$$E_{HF} = \langle \psi_{el}(r) | H | \psi_{el}(r) \rangle = \sum_i H_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} (J_{ij} - K_{ij}). \quad (1.9)$$

Avec :

$$H_i = \int dr \psi_i^*(r) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{el-nu}(r) + V_{ext}(r) \right] \psi_i(r). \quad (1.10)$$

$$J_{ij} = \frac{1}{2} \int \int dr dr' \psi_i(r) \psi_i^*(r) \frac{1}{|r' - r|} \psi_j^*(r') \psi_j(r'). \quad (1.11)$$

$$K_{ij} = \frac{1}{2} \int \int dr dr' \psi_i^*(r) \psi_j(r) \frac{1}{|r' - r|} \psi_i(r') \psi_j^*(r') \delta(\sigma_i - \sigma_j). \quad (1.12)$$

avec le terme J_{ij} est l'intégrale de Coulomb, déjà présent dans l'approximation de Hartree, tandis que K_{ij} est l'intégrale d'échange ou terme de Fock, qui découle de la nécessité d'antisymétrie de la fonction d'onde (le terme des spin $\delta(\sigma_i - \sigma_j)$ est à prendre en compte ici).

Pour déterminer les fonctions $\psi_i(r)$, on utilise le principe variationnel qui minimise l'énergie E_{HF} , avec comme contrainte la normalisation des fonctions d'onde :

$$\delta(E_{HF}(r) - \sum_{i,j} \lambda_{i,j} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij})) = 0. \quad (1.13)$$

Par une transformation unitaire, on peut diagonaliser la matrice des multiplicateurs de Lagrange $\lambda_{i,j}$, ce qui conduit aux équations mono-électroniques de Fock :

$$[T_{el} + V_{el-nu} + V_{Hartree} + V_{Fock}(\psi(r))] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (1.14)$$

avec

$$V_{Hartree} = \sum_j \int dr' \psi_j(r) \psi_j^*(r) \frac{1}{|r' - r|}. \quad (1.15)$$

$$V_{Fock} = - \left[\sum_j \int dr' \psi_i(r') \psi_j^*(r') \frac{1}{|r' - r|} \right] \frac{\psi_j(r)}{\psi_i(r)} \delta(\sigma_i - \sigma_j). \quad (1.16)$$

Ce terme d'échange ajouté par Fock contient deux effets : le principe de Pauli ainsi que le terme $i = j$ d'auto-interaction compensant celui de Hartree. Ce terme a pour effet de diminuer l'énergie et peut être vu par l'électron comme l'interaction avec un trou l'entourant. On parle de trou d'échange. Seuls deux électrons de même spin se voient par le terme de Fock. Le trou d'échange ne concerne donc que les électrons de même spin mais rien n'empêche deux électrons de spins opposés d'être aussi proches que possible.

Cette approximation à ces limites, elle ne comporte pas la corrélations entre les électrons de spins opposés : la probabilité de présence d'un électron en r dépend des position des autres électrons en r' [8].

1.5 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité considère la densité électronique $\rho(r)$ comme paramètre de base pour la description des systèmes à N électrons au lieu de la fonction d'onde $\Psi(r)$.

L'idée originale de la DFT vient de Thomas - Fermi en 1927 [5] pour avoir exprimé l'énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité $\rho(r)$.

Cette théorie a été reformulée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn [6] pour donner une théorie exacte et applicable à tout système de plusieurs corps en interaction évoluant dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$.

1.5.1 Théorème de Hohenberg-Kohn

Premier Théorème

Pour tout système à N électrons, l'Hamiltonien s'écrit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1.17)$$

Le potentiel V_{ext} est uniquement déterminé, à une constante additive près par la densité électronique $\rho(r)$ de la particule dans son état fondamental.

$$V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d^3r. \quad (1.18)$$

L'énergie de l'état fondamental et sa fonction d'onde sont données par la minimisation de la fonctionnelle de l'énergie

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (1.19)$$

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d^3r + F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] \quad (1.20)$$

où cette fonctionnelle regroupe l'énergie cinétique et le potentiel V_{ee}

$$V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \quad (1.21)$$

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = T_e[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (1.22)$$

c'est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

Deuxième Théorème

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité de particules de l'état fondamental vérifie :

$$E[\rho_0(\mathbf{r})] = \min E[\rho(\mathbf{r})] \quad (1.23)$$

Ce théorème fournit le principe variationnel de l'énergie en respectant la contrainte suivante $\int \rho(\mathbf{r})d^3r = N_e$, où N_e mais Hohenberg et Kohn ne donne aucune expression de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$.

1.5.2 Les équations de Kohn- Sham

L'idée géniale de Kohn-Sham [7] est d'introduire la notion du système fictif d'électrons sans interactions et de développer les composantes de $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$ dans un système non interactif, où la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ et l'énergie du système réel sont conservées.

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + E_{Hartree}[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (1.24)$$

Le terme cinétique $T_s[\rho(\mathbf{r})]$ du système fictif des électrons indépendantes (non interagissant) noyées dans un potentiel effectif qui n'est autre que celui du système réel.

$$T_s[\rho(\mathbf{r})] = \sum_i^N \langle \varphi_i | T_e[\rho(\mathbf{r})] | \varphi_i^* \rangle = \sum_i^N \langle \varphi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \varphi_i^* \rangle \quad (1.25)$$

φ_i spin orbital de la fonction d'onde ψ_i où chaque électron subit l'effet du potentiel effectif créée par tous les noyaux et les autres électrons, ce potentiel est donné par :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j + V_{xc}(\vec{r}). \quad (1.26)$$

La fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ est appelée énergie d'échange-corrélation et tient compte des effets à plusieurs corps qui ne sont pas décrits dans les autres termes. Ce terme contient toutes les différences entre le système fictif non interactif et le système réel interactif, incluant des corrections à la fois de l'interaction de Coulomb et de l'énergie cinétique :

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = (T[\rho(\mathbf{r})] - T_s[\rho(\mathbf{r})]) + (V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] - V_H[\rho(\mathbf{r})]) \quad (1.27)$$

$T[\rho(\mathbf{r})] - T_s[\rho(\mathbf{r})]$ représente la correlation. $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] - V_H[\rho(\mathbf{r})]$ représente l'échange.

$$E_{KS}[\rho(\mathbf{r})] = F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + \int d^3r V_{ext}(r) = T_s[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \int d^3r V_{ext}(r). \quad (1.28)$$

$E_{Hartree}$ l'énergie de Hartree ou l'énergie d'interaction de coulomb associée à l'auto interaction de la densité électronique.

Le potentiel d'échange-corrélation V_{XC} est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange-corrélation E_{XC} par rapport à la densité :

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (1.29)$$

$$E_{Hartree}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (1.30)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (1.31)$$

$$\frac{\partial E[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} = V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\partial F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})}. \quad (1.32)$$

Toute la difficulté réside dans l'évaluation de l'énergie d'échange -corrélation dont l'expression analytique exacte n'est connue que pour un gaz d'électrons libres. Pour cela plusieurs approximations ont été utilisés pour calculer cette fonctionnelle :

- *L'approximation de la densité locale.
- *L'approximation du gradient généralisé.
- *L'approximation des fonctionnels hybrides.

1.5.3 Approximation de la densité locale (LDA)

Dans l'approximation de la densité locale, il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme. Cette approche consiste à effectuer les deux hypothèses suivantes :

- *1) les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point r ;
- *2) la densité $\rho(r)$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de r .

Ainsi, l'hypothèse fondamentale contenue dans le formalisme de la LDA consiste à considérer que la contribution de $E_{xc}[\rho(r)]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme. La fonctionnelle d'échange-corrélation LDA suppose que la partie d'échange-corrélation de l'énergie totale de l'état fondamentale du système électronique peut être écrite selon l'expression [9] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]\rho(r)dr. \quad (1.33)$$

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu selon l'équation :

$$v_{xc} = \frac{\partial(\rho(r)\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)])}{\partial\rho(r)}. \quad (1.34)$$

1.5.4 Approximations du gradient généralisé (GGA)

Dans la LDA, on emploie la connaissance de la densité au point r , alors que dans un système réel la densité est spatialement inhomogène, et par conséquent, il sera plus convenable d'introduire une correction à cette fonctionnelle qui tiendrait compte du taux de variation de $\rho(r)$. La plupart des corrections à la LDA utilisées aujourd'hui sont nées de l'idée qui consiste à tenir compte des variations locales de la densité $\rho(r)$, à travers son gradient $\nabla\rho(r)$. D'où vient l'approximation du gradient généralisé GGA (Generalised Gradient Approximation). Ces fonctionnelles ont la forme générale donnée par l'équation :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}([\rho(r)], \nabla\rho(r)) dr. \quad (1.35)$$

ou ε_{xc}^{GGA} est une fonction de la densité locale et du gradient locale. Les différentes GGA qui existent, diffèrent l'une de l'autre par le choix de cette fonctionnelle.

1.6 Dynamique cristalline et Theorie de pertubation DFPT

1.6.1 L'approximation harmonique

L'approximation harmonique consiste essentiellement en un développement d'ordre deux de l'énergie $E_{BO}(\mathbf{R})$ autour de la position d'équilibre des noyaux \mathbf{R}_{0I} , on considère donc connue la position des noyaux \mathbf{R}_0 pour laquelle $E_{BO}(\mathbf{R})$ est minimale et vaut $E_0 = E_{BO}(\mathbf{R}_0)$.

Les atomes se déplacent en vibrant autour de leurs positions d'équilibres, dans l'étendue du puits de potentiel dans lequel ils se trouvent, on peut développer l'énergie $E_{BO}(\mathbf{R})$ autour de la position \mathbf{R}_0 .

$$E_{BO}(\mathbf{R}) = E_0 + \sum_I \frac{\partial E_{BO}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} \Big|_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_0} \mathbf{u}_I + \sum_{IJ} \mathbf{u}_I \frac{\partial^2 E_{BO}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} \Big|_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_0} \mathbf{u}_J + o(\mathbf{u}^2). \quad (1.36)$$

Les dérivées sont toutes évaluées à la position d'équilibre \mathbf{R}_0 , donc les forces agissant sur chaque noyau doivent s'annuler :

$$F_I = -\frac{\partial E_{BO}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} = 0. \quad (1.37)$$

La matrice des constantes de force interatomiques (IFC) $C_{IJ}^{\alpha\beta}$ est définie par les dérivées seconde de l'énergie par rapport au déplacement

$$C_{IJ}^{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 E_{BO}(\mathbf{R})}{\partial u_{I,\alpha} \partial u_{I,\beta}}, \quad (1.38)$$

où α, β sont les coordonnées cartésiennes du vecteur u_I ,

1.6.2 La théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT)

La théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) disponible dans le code ABINIT [6] nous permis de déterminer les constantes élastiques du cristal et d'autres propriétés qu'on va les citer par la suite, le principe de la DFPT consiste à calculer les dérivées première et seconde de l'énergie totale par rapport à la perturbation appliquée, de nombreux travaux théoriques avec des applications numériques sont publiés sur la DFPT et ses applications [5, 10–12, 19].

1.7 Ondes planes et Pseudopotentiels

1.7.1 Première zone de Brillouin

Le cristal étant périodique, les paramètres de bande (comme la densité électronique) ont la périodicité du réseau réciproque. La zone de Brillouin du réseau cubique d'un perovskite [16] est présentée dans la Figure 1-1.

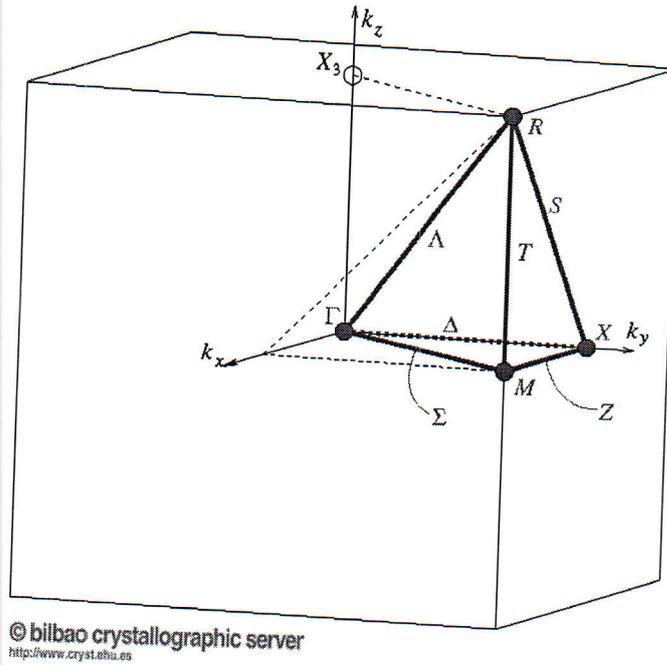


FIGURE 1.1 – Première zone de Brillouin [16]

Cet espace réduit du réseau réciproque est caractérisé par des points de haute symétrie.

Γ : Elle présente un centre de symétrie à l'origine avec les coordonnées $k_{\Gamma} = (0, 0, 0)$.

X : avec les coordonnées $(0, 1/2, 0)$

M : avec les coordonnées $(1/2, 1/2, 0)$

R : avec les coordonnées $(1/2, 1/2, 1/2)$

1.7.2 Théorème de Bloch

Dans un cristal parfait, les atomes sont positionnés de manière régulière et périodique, et les potentiels externes engendrés par les électrons sont aussi périodiques. Leur période correspond à la longueur de la maille élémentaire, on écrit :

$$u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{R}). \quad (1.39)$$

\vec{R} : Vecteur du réseau direct.

C'est une condition pour l'utilisation du théorème de Bloch [14], qui nous permet d'écrire la fonction d'onde comme produit d'une onde plane $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ et une fonction $u_k(\vec{r})$ ayant la périodicité du réseau :

$$\Psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_k(\vec{r}), \quad (1.40)$$

\vec{K} est un vecteur dans l'espace réciproque confiné dans la première zone de Brillouin (ZB). $u_k(\vec{r})$ peut être exprimé par le développement en un nombre fini d'ondes planes dont les vecteurs d'ondes sont les vecteurs \vec{G} du réseau réciproque du cristal. L'équation suivante décrit la solution générale satisfaisant les conditions aux limites de Born von Karmen :

$$\Psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_G c_k^n e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}. \quad (1.41)$$

Avec Ω est le volume de la maille élémentaire dans l'espace direct.

Dans la ZB, il y a un nombre infini de point \vec{k} qui exige une base d'ondes planes infini pour reconstruire totalement le système par symétrie. Pour dépasser ce problème, le calcul s'effectue par l'échantillonnage de la 1 ère zone de Brillouin pour des ensembles spécifiques de points \vec{k} . Différents méthodes d'échantillonnage ont été proposées pour le calcul, comme par exemple la méthode de Monkhorst et Pack [15].

1.7.3 L'énergie de coupure

En théorie, la base d'ondes planes employée devrait être infinie. Toutefois, en pratique la base utilisée est finie. Le nombre d'ondes planes, N_{pw} , peut en principe être obtenu à partir du nombre de vecteurs G et k . En pratique, il est défini à partir d'une énergie de coupure (cut-off energy) E_{cut} , qui représente un critère d'arrêt correspondant à une minimisation de l'erreur commise au niveau de l'énergie cinétique (les ondes planes étant

des fonctions propres de l'opérateur énergie cinétique) :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (1.42)$$

qui impose l'expression suivante pour le nombre d'ondes planes, N_{pw} :

$$N_{pw} = N_k \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{3/2}. \quad (1.43)$$

où N_k est le nombre de vecteurs k à l'aide desquels la zone de Brillouin est échantillonnée et Ω est le volume de la cellule de simulation.

Une augmentation de E_{cut} permet d'étendre la base (augmentation du nombre d'ondes planes) et d'améliorer ainsi la précision des calculs, mais conduit évidemment à une augmentation du temps de calcul. L'énergie minimale permettant un traitement correct du problème dépend du pseudopotentiel utilisé et du système étudié, de sorte qu'il est nécessaire d'effectuer des études de convergence avant d'interpréter les résultats.

L'avantage d'utilisation d'une base d'ondes planes pour les fonctions d'ondes réside dans : la simplification de calcul des éléments de la matrice de l'hamiltonien ; la rapidité du passage de l'espace réelle à l'espace réciproque et vice versa par les transformés de Fourier (FFT).

1.7.4 Méthode des pseudo-potentiels

Lorsque on utilise une base (comme les ondes planes) pour représenter les fonctions d'onde électroniques, il peut être difficile de traiter numériquement certaines quantités liées aux atomes. En effet, pour représenter les fortes variations de densité électronique dans le voisinage immédiat des noyaux, il est nécessaire d'utiliser un grand nombre d'ondes planes. Pour contourner ce problème on fait appel à la méthode des pseudopotentiels [17]. Son principe est le suivant : les électrons proches du noyau sont fortement liés à celui-ci. De plus, dans de nombreux cas, ils ne participent pas à la liaison chimique. Il est donc possible de considérer que ces électrons, dit "de cœur", comme figés dans leurs états dans

l'atome isolé. Il s'agit de l'approximation du cœur gelé. En terme de densité électronique, cela revient à dire :

$$\rho(r)_Z = \rho(r)_{Z_{\text{cœur}}} + \rho(r)_{Z_{\text{valence}}} \quad (1.44)$$

Les électrons de cœur sont considérés comme "inactifs", leur potentiel associé à celui des noyaux est remplacé par un potentiel effectif, appelé "pseudo-potentiel", qui ne va interagir qu'avec les électrons de valence. Ce potentiel, dans une région proche du noyau, est choisi de forme arbitraire et surtout douce, sans oscillation de manière à faciliter son développement sur la base d'ondes planes.

Dans la zone éloignée du noyau, au delà d'un certain rayon de coupure r_c le pseudo-potentiel est égal au potentiel atomique de l'ion formé par le noyau et les électrons de cœur.

La figure 2-1 illustre l'utilisation d'un pseudo-potentiel.

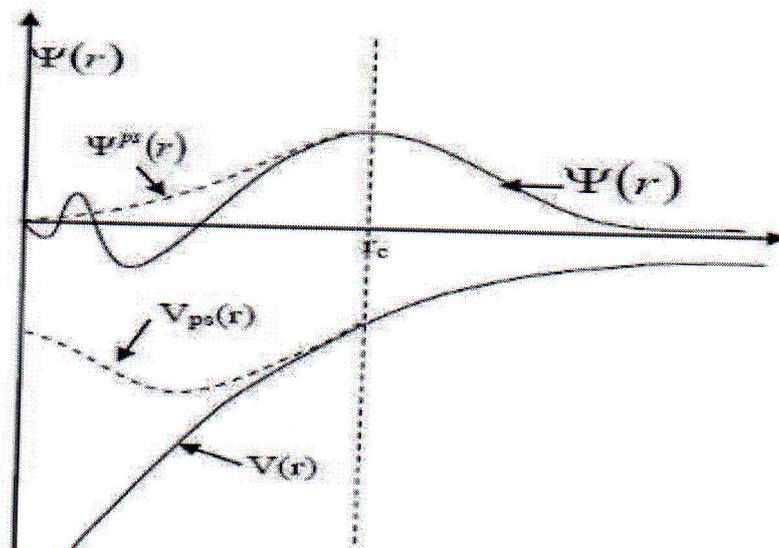


FIGURE 1.2 – pseudo-potentiel des fonctions d'ondes de valence et du potentiel.

L'avantage de cette approximation est que le nombre d'électron apparaissant de manière explicite dans les calculs (et par conséquent le nombre d'équation à résoudre) s'en trouve fortement réduit; seuls les électrons de valence sont pris en compte (a titre d'exemple,

pour un cristal de 100 atomes de silicium on passe de 1400 à 400 électrons).

C'est pourquoi la DFT à base d'ondes planes ne s'applique que dans le formalisme des "pseudo-potentiels". Il s'agit d'adoucir les fonctions d'onde dans les régions à fortes oscillations.

Dès lors que l'on remplace, dans le Hamiltonien des électrons de valence, le potentiel extérieur dû aux ions par un pseudo-potentiel, on construit un "pseudo-Hamiltonien".

En résolvant le problème de Kohn et Sham avec le "pseudo-Hamiltonien", on obtient des "pseudo-fonctions d'onde".

L'approximation des pseudo-potentiels consiste à considérer que les vraies fonctions d'onde sont égales aux pseudo-fonctions d'onde.

Plusieurs travaux ont contribué à l'élaboration de pseudopotentiels, Il existe des pseudo-potentiels à norme conservée [18] utilisé dans le code abinit, qui sont construits de manière à ce que la pseudo-fonction d'onde ait la même norme que les fonctions d'onde ; les pseudo-fonctions d'onde sont donc orthogonales.

Il existe aussi des pseudo-potentiels dit "ultra doux" introduits par Venderbilt [22] qui ne conservent pas la norme des fonctions d'onde et qui produisent des pseudo-fonctions d'onde non orthogonales.

Les pseudo-potentiels modernes sont dits non locaux et "séparables" car ils s'expriment comme suit :

$$V_{ext} = V_H[\rho_{Z_c}] + \sum_{ij} |P_i\rangle D_{ij} \langle P_{ij}|. \quad (1.45)$$

Ces pseudo-potentiels contiennent deux contributions : une partie locale $V_H[Z_c]$ qui représente l'interaction coulombienne entre le cœur (noyau+électrons de cœur) et les électrons de valence, et une partie non-locale qui utilise une double projection à l'aide de projecteurs P_i .

Dans le formalisme des pseudo-potentiels à norme conservée, la matrice D_{ij} est diagonale,

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. Born et R. Oppenheimer, *Annalen der Physik*, 84, (1927),457-484,.
- [2] J. C. Slater et G. F. Koster, *Phys. Rev.*, 94. Jun 1954, 1498-1524.
- [3] D. R. Hartree, *The Calculation of Atomic Structures*. Cambridge : John Wiley and Sons., 1957.
- [4] V. Fock, *Z. Phys.* 61, (1930), 126.
- [5] L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 23 (1928) 542.
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B*, 136, (1964) 864.
- [7] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 140, (1965) 1133.
- [8] C. Hajlaoui. *Etude des propriétés structurales et électroniques des nanofil semiconducteurs III-V*. Thèse de doctorat. INSA de Rennes, 2014.
- [9] S. Goedecker, M. Teter and J. Hutter, *Phys. Rev. B* 54, (1996) 1703
- [10] X. Gonze, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 10337.
- [11] X. Gonze and C. Lee, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 10355.

-
- [12] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso and P. Giannozzi, *Rev. Mod. Phys.* 73 (2001) 515.
- [13] D. R. Hamann, X. Wu, K. M. Rabe and D. Vanderbilt : *Phys. Rev. B* 71, (2005) 35117.
- [14] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, cinquième édition Dunod 1983.
- [15] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13, (1976) 5188.
- [16] <http://www.cryst.ehu.es>
- [17] E. Antonick, *J. Phys. Chem. of Solids.* 10, (1959) 314.
- [18] D. R. Hamman, M. Schülter and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett* 43, (1979) 1494.
- [19] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41, (1990) 7892 .
- [20] J. C. Philips et L. Kleinman, *Physical Review* 116 (1959).
- [21] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43, (1979) 1494-1497.
- [22] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41, (1990) 7892.
-

CHAPITRE 2

LE PEROVSKITE $CASIO_3$

2.1 Introduction

La structure cristalline simple des pérovskite ABX_3 , cinq atomes par maille unitaire a fait un modèle pour les études théoriques. Elle est aussi à l'origine de nombreuses applications technologiques. La famille des pérovskites ABX_3 présente une variété de propriétés : ferroélectricité, piézoélectricité, pyroélectricité, optique non linéaire, supraconductivité, magnétorésistance géante, transition métal-isolant, ferro-antiferro et ferrimagnétique, multiferroïque...

Cette diversité est en partie due à la possibilité de modifier par substitution chimique la structure cristallographique et ainsi le comportement de cette structure.

En vertu de leurs propriétés, les pérovskites ABX_3 forment une classe de matériaux de grande valeur technologique dans de nombreux domaines d'application : mémoires non volatiles, mémoires à accès aléatoire (DRAM), doubleurs de fréquences, condensateurs, sonars piézoélectriques, capteurs ultrasoniques, technologie de puissance, radiocommunication, médecine, dispositifs piézoélectriques de surveillance et de sécurité .

L'utilisation des pérovskites dans les applications technologiques s'accompagne

naturellement d'un intérêt sans cesse renouvelé pour la connaissance des propriétés de cette famille de matériaux.

Parmi ces oxydes fonctionnelles qui se cristallisent dans cette structure perovskite le silicate de calcium $CaSiO_3$ qui représente entre 6 à 12 pour cent de la croûte terrestre. C'est le troisième des composés les plus abondants de la croûte terrestre après $(Mg, Fe)SiO_3$ [1].

Les propriétés du perovskite $CaSiO_3$ sont importants pour la compréhension des phénomènes physiques pour trouver les applications technologiques adéquates pour l'industrie pourvue son abondance où ces mineries se trouve en russie, en chine, aux Etats-Unis , en Allemagne, au Canada, en Irlande, en Italie, au Japon, à Madagascar, au Mexique, en Norvège, en Roumanie et en Suède.

Nous présentons dans ce chapitre les propriétés du perovskites et les facteur de stabilités de la structure, puis nous donnons une idée sur les recherches expérimentales et théoriques faites pour ce perovskite. Nous citons aussi quelques applications industrielles.

2.2 Approche structurale

La maille idéale d'une perovskite a une symétrie cubique, mais un nombre important d'exceptions sont connues, celles-ci présentent des structures voisines plus ou moins distordues.

2.2.1 Structure idéale du perovskite $CaSiO_3$

Pour l'oxide de perovskite $CaSiO_3$ de formule général ABO_3 la maille élémentaire est cubique avec 5 atomes de groupe d'espace ($Pm3m$, N° 221), avec un paramètre de maille experimental de l'ordre de 3.565 Å [2]. Les sommets du cube sont occupés par le cation Ca de coordinence 12, le centre de la maille par le cation Si de

coordination 6 et les anions d'oxygènes sont situés au centre des faces [1].

En fait, en fonction du choix de l'origine, il y a deux façons de décrire la structure. Dans la première (Figure. 2.1a) *Ca* se trouve à l'origine, dans la position 1a (0, 0, 0), *Si* se trouve au centre du cube, dans la position 1b ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), et les oxygène se trouvent au milieu de chaque face, dans la position 3d ($0, 0, \frac{1}{2}$). Dans la deuxième façon (Figure. 2.2b), l'origine est déplacée d'un vecteur ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), ce qui amène *Ca* à occuper la position 1b ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), *Si* la position 1a (0, 0, 0) les oxygènes se trouvant au milieu de chaque face, dans la position 3c ($0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) [3]

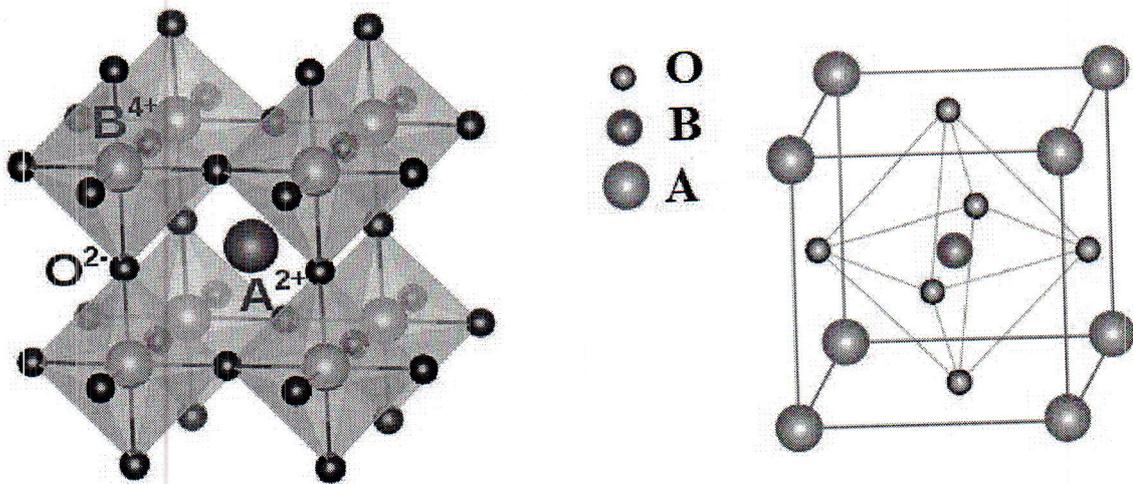


FIGURE 2.1 – Deux différentes façons de représenter la structure pérovskite ABO_3 cubique. (a) l'ion B dans l'octaèdre des ions d'oxygènes; (b) L'octaèdres d'oxygènes BO_6 dans la maille élémentaire de la structure pérovskite.

La stabilité de cette structure idéale dépend de la différence d'électronégativité entre les cations et les anions et de leur rayons ioniques.

Pour le pérovskite ABO_3 , le principe de neutralité impose que la somme des valences

des cations A et B soit +6 [4]. En effet, la somme des charges des cations A et B doit compenser la charge des anions d'oxygènes. La structure pérovskite est d'autant plus stable quand les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique.

2.2.2 Facteur de tolérance

Prédire les déformations structurales qui modifient la symétrie idéale peut être fait par une simple analyse géométrique. En 1926 Goldschmidt [5] a défini, à partir des rayons ioniques des atomes A, B et O notés R_A , R_B et R_O respectivement, le facteur de tolérance t :

$$t = \frac{(R_A + R_B)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (2.1)$$

avec : $d_{A-O} = a_c \frac{\sqrt{2}}{2}$; $d_{B-O} = \frac{a_c}{2}$; $a_c \leq$ paramètre de maille.

Dans une structure cubique idéal, les ions A, B, et O se touchent les uns les autres, le facteur de Goldschmidt $t = 1$.

Lorsque t est très proche de 1 (entre 0,95 et 1), la structure pérovskite reste cubique.

Le facteur de tolérance du perovskite $CaSiO_3$ est : $t = 1.048$, d'après la référence [6].

Le facteur $t > 1$: le cation B(Si) est trop petit pour le site de coordination 6, il est alors déplacé par rapport au centre de l'octaèdre, suivant un des axes de symétrie principaux pour réduire certaines distances B-O et diminuer la coordination de B. Cette situation est généralement favorable à l'apparition d'une structure polaire et ferroélectrique (cas de $BaTiO_3$ et $PbTiO_3$ à température ambiante) [7].

Expérimentalement, la structure pérovskite est stable pour $0.88 \leq t \leq 1.10$ ce qui permet une grande variété de substitutions sur les sites A et B et par conséquent l'existence d'un grand nombre de composés de cette structure [8].

On conclue que la taille des cations A et B joue un rôle essentiel pour qu'une maille pérovskite soit stable et pour l'existence des distorsions.

2.3 Distorsions de la structure idéale

Les perovskites peuvent se cristalliser en plusieurs symétries, du cubique (haute symétrie) au plus basse symétrie triclinique en passant par plusieurs phases.

Ces phases polaires ou forme distordue, appartiennent à des systèmes de symétrie plus basse, où leurs mailles présentent des déformations légères et variées de type quadratique, orthorhombique où même rhomboédrique, dues à une très faible déformation correspondent à une déformation ou rotation des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion B qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin, c'est à dire suivant la Figure 2-3 :

- les 3 axes d'ordre 4 (L4) dans la phase quadratique ;
- les 6 axes d'ordre 2 (L2) dans la phase orthorhombique,
- les 4 axes d'ordre 3 (L3) dans la phase rhomboédrique [9].

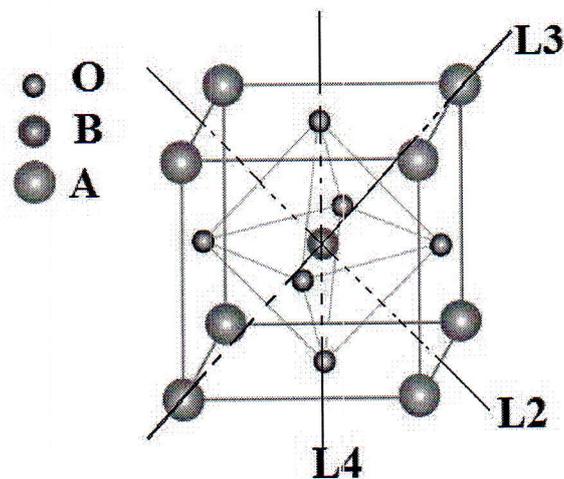


FIGURE 2.2 – Directions de déformation d'une structure perovskite

La nature ionique ou covalente des cations A et B ainsi que leurs rayons atomique sont des paramètres essentièl a la détermination de la structure d'un perovskite.

Pour le perovskite $CaSiO_3$ plusieurs études expérimentales ont été faite sur ce matériau et qui montre qu'il se stabilise dans la phase cubique [10]. Cependant, il est maintenant reconnu qu'une légère distorsion tétragonale devrait se produire à des pressions inférieures à $P= 14$ GPa, entraînée par l'instabilités des modes de phonons [11], tandis que tous les autres distorsions ayant des énergies plus élevées. La phase change en structure tétragonale lors de la décompression comme résultats de condensation du mode phonon instable. Ce mode correspond à la rotation des octaèdres.

Plusieurs études on été faite sur la stabilité de la structure et ils ont montré que des modes de phonons instables sont au points M et R de la zone de Brillouin(Caracas, 2005 ; Stixrude et al, 1996). L'étude de la dynamique du réseau et les propriétés thermodynamique a été faite par plusieurs auteurs (Tsuchiya,2005 ; Wentzcovitch et al., 2006) [14].

2.4 Applications

Le perovskite $CaSiO_3$ a été proposé dans la biomedecine (biomedical) comme une nouvelle classe de matériau approprié pour réparer le tissu osseux(l'application pour régénération des os) en raison de son excellente bioactivité [15].

Dans l'industrie, il est utilisé come isolant pour l'isolation thermique de la tuyauterie industrielle et des équipements thermiques.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] JJ.Ita et LJ. Stixrude . Geophys. Res. 97. (1992) 6849.
- [2] H.K.Mao, L.C.Chen, R J.Hemley, A P.Jephcoat, and Y. Wu, J. Geophys. Res. 94. (1989) 17889-17894.
- [3] A. Safari, Étude ab-initio d'oxydes antiferroélectriques de structure pérovskite, Thèse de doctorat, Université de liege, 2013.
- [4] M. Aïcha, La structure électronique des pérovskites défectives en atome d'oxygène de type $MNbO_{3-x}$ ($M = Ba, Sr$) Calcul des premiers-principes, Thèse de magistère, Université d'Oran Es-Senia , 2005
- [5] V.M. Goldschmidt, Naturwissenschaften, 14 (1926) 477-485.
- [6] <http://www.me.utexas.edu/benedekgroup/ToleranceFactorCalculator/home>(dernière visite 16/06/2016)
- [7] B. L. Chamberland, J. Solid State Chem. 43, (1982) 309.
- [8] C.Artini, M. Pani, A. Lausi and G A.Costa, J. Phys and Chem of Solids . 91 , (2016) 93-100.

-
- [9] R. Kamel, Synthèse, Caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$ (M = Sr et Ce), Thèse de doctorat, Université de Constanine, 2008.
- [10] Liu L-G, Nature 258,(1975) 510-512.
- [11] R. Caracas. Geophysical Research Letters. 32, (2005) L06306.
- [12] L.Stixrude , RE.Cohen , Yu R, and H.Krakauer. American Mineralogist 81, (1996) 1293-1296.
- [13] AVG. Chizmeshya , GH. Wolf, and PF.McMillan. Geophysical Research Letters 23.(1996) 2725-2728.
- [14] B. Reynard, and R. Caracas, Lattice Vibrations and Spectroscopy of Mantle Phases, (2015)
<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-53802-4.00034-8>
- [15] Wu , Chengtie, Zhang, Yufeng, Fan, Wei, Ke, Xuebin, Hu, Xuye, Zhou, Yinghong, et Xiao, Yin. Journal of Biomedical Materials Research. A, 98(1), (2011) 122-131.
-

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter les principales propriétés physiques du perovskite $CaSiO_3$. Dans la première partie nous présentons la procédure de calcul sélectionnée au cours de ce mémoire. Dans la deuxième partie, nous analysons et interprétons les résultats obtenus pour les propriétés structurales et élastiques. Nous poursuivons par étudier la dynamique du réseau et les propriétés vibrationnelles, nous calculons les constantes de forces interatomiques, les charges effectives et les constantes diélectriques. Nous poursuivons par présenter également les propriétés thermodynamiques et nous interprétons les résultats obtenus dans la troisième partie.

3.2 Détails de calcul

Dans ce contexte, notre travail repose sur l'utilisation de la DFT avec la méthode du pseudo-potential avec la base d'ondes planes implémentée dans le code ABINIT [1].

L'approximation que nous avons utilisé pour l'évaluation du potentiel d'échange

et de corrélation est l'approximation de la densité locale LDA-FHI (pour Fritz-Haber-Institute) : Trouiller-Martins-type, LDA Perdew/Wang (1992) [2].

Tous les calculs ont été effectués avec une énergie de coupure E_{cut} de 40 Hartree (1088 eV) calculée à 10^{-5} Hartree près.

La grille de $6 \times 6 \times 6$ points k [3] a été utilisée pour échantillonner la zone de Brillouin dans le calcul des propriétés structurales et élastiques, et de $4 \times 4 \times 4$ pour les propriétés vibrationnelles et thermodynamiques. Ces propriétés ainsi que les tenseurs de charges effectives de Born et la constante diélectrique ont été calculés grâce à la DFPT [4].

Les paramètres structuraux ont été obtenus en optimisant les constantes de maille après le test de plusieurs pseudopotentiels télécharger du site de l'abinit [1].

L'origine des coordonnées est choisi d'être placée sur l'atome A (Ca)(fig-2-1).

La configuration électronique de valence de chaque atome du perovskite est :

Ca : $4s^2$;

Si : $3s^2 3p^2$;

O : $2s^2 2p^4$.

3.3 Propriétés structurales

La première et la plus importante étape dans un calcul *ab-initio* est la détermination des propriétés structurales du matériau étudié. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (élastique, dynamiques, diélectrique.....).

Pour la détermination des ces propriétés structurales à l'équilibre, il est nécessaire de faire en premier temps les tests de convergence sur l'énergie de coupure E_{cut} et sur le nombre de points k qui donne la meilleure convergence possible de l'énergie totale.

Un calcul auto cohérent de l'énergie totale (self consistent field-SCF) pour l'optimisation des paramètres de réseau.

Les paramètres structuraux sont déterminés par l'ajustement des valeurs de l'énergie en fonction du volume, à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [9] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B' - 1)} \left(V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right) + \frac{B}{B'} (V - V_0), \quad (3.1)$$

avec

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B} \right)^{-1/B'}$$

Et le module de compressibilité B est déterminé par :

$$B = V \frac{d^2 E}{dV^2}$$

B' est la première dérivée de B par rapport à la pression.

Nos résultats sont présentés dans le Tableau 3-1, en comparaison avec d'autres données théoriques et expérimentales.

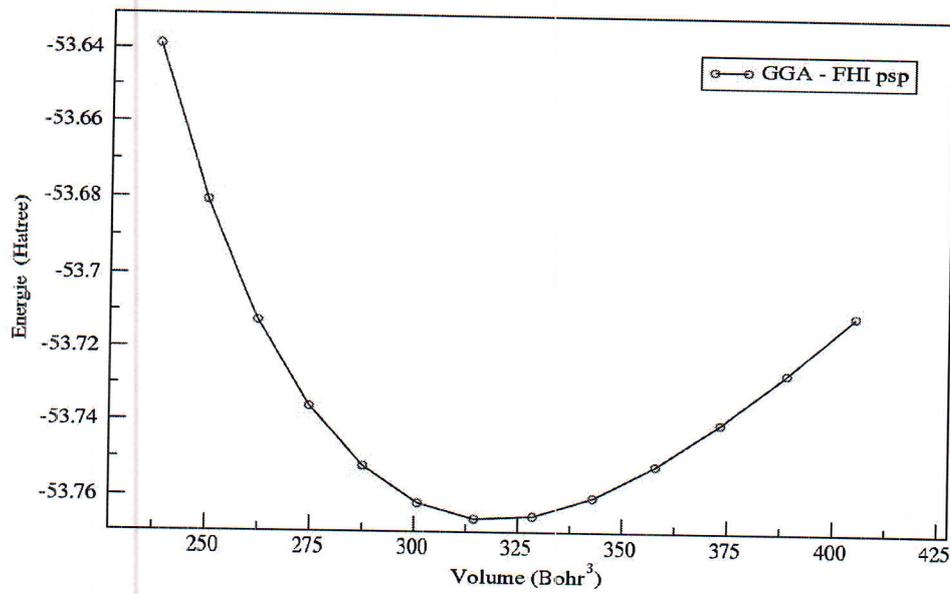


FIGURE 3.1 – Variation de l'énergie totale en fonction du volume de $CaSiO_3$

On a choisi le pseudopotentiel FHI-LDA qui donne un paramètre de maille $a_0 = 3.544 \text{ \AA}$ très proches des donnée expérimentales [12] $0,58 \%$.

Comme attendu, l'approximation LDA sous-estime la constante de réseau, tandis que la GGA-FHI tend à la sur-estime avec $1,45 \%$.

Comme nous allons le voir plus loin dans l'analyse, c'est le paramètre de maille donné par le pseudopotentiel LDA-FHI qui a été choisi dans notre étude.

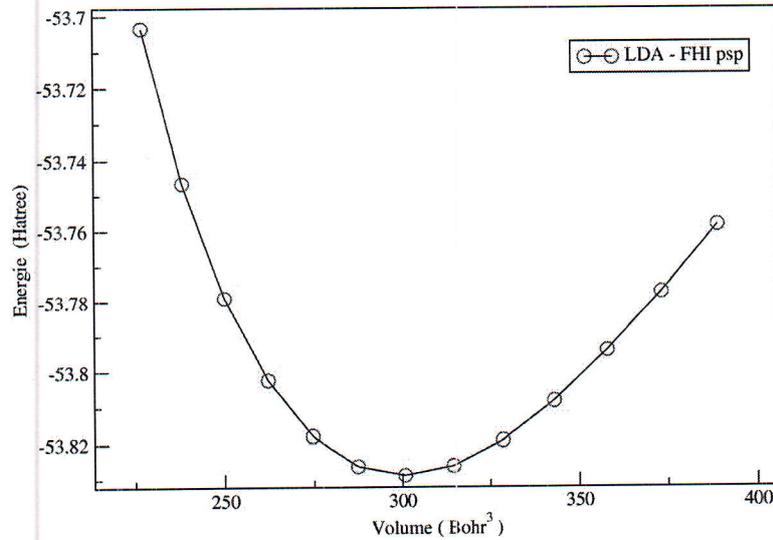


FIGURE 3.2 – Variation de l'énergie totale en fonction du volume de $CaSiO_3$

TABLE 3.1 – Paramètre de réseau (a_0)
module de compressibilité (B_0) et sa dérivée (B'_0) pour le perovskite cubique $CaSiO_3$

	Paramètre du réseau a_0 (Å)		Module de compressibilité B_0 (GPa)		B'_0	
notre calcul LDA-FHI	3,544		244.8		4.2337	
notre calcul GGA-FHI	3.617		211.5		4.2503	
Expérience	3.565 ³	3.573 ⁴	281 ³		4.0 ³	
autres calculs	3,587 ¹	3.568 ²	254 ¹	247 ²	4.4 ¹	5.3 ¹
	3.568 ⁵	238 ⁵			4.4 ⁵	

¹Ref. [10];

²Ref. [11];

³Ref. [12];

⁴Ref. [13];

⁵Ref. [14].

3.4 Propriétés élastiques

Les constantes élastiques des solides fournissent un lien entre le comportement mécaniques et dynamique des cristaux et des informations importantes concernant la nature des forces opérant dans les solides, l'équation d'états et des spectres de phonons.

En particulier, ils fournissent des informations sur la stabilité et la rigidité de la structure. Ils sont également liés aux propriétés thermodynamique avec la chaleur spécifique, dilatation thermique et la température de Debye.

3.4.1 Loi de Hook

Dans ce contexte, l'élasticité, contraintes et d déformations sont reliées par la loi de Hook :

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl} \epsilon_{kl}. \quad (3.2)$$

Où σ_{ij} , ϵ_{kl} et C_{ijkl} sont les tenseurs respectifs de contrainte, de déformation et d'élasticité.

3.4.2 Les constantes élastiques pour symétrie cubiques

Ces constantes se simplifie, dans la symétrie cubique , en une matrice 6 * 6 des constantes élastiques C_{ij} . Il y a trois constantes élastiques indépendante à savoir C_{11} , C_{12} et C_{44} , données par :

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix}. \quad (3.3)$$

La combinaison de ces constantes élastiques nous donne plus d'informations sur les propriétés du matériaux, tels que les modules élastiques des polycristaux (B, G, E, σ) et la vitesse de propagation des ondes acoustiques.

Pour un cristal cubique, le module de compressibilité, B , est donnée par :

$$B = \frac{1}{3}(c_{11} + 2C_{12}) \quad (3.4)$$

la compressibilité K est définie par $K = \frac{1}{B}$, plus K augmente, plus le matériau est peu compressible.

Pour les polycristaux, le module de cisaillement G représente la résistance à la déformation plastique et le module de compression B représente la résistance à la fracture [17].

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode d'homogénéisation de Voigt-Reuss-Hill pour calculer les modules de cisaillement G , le module de Young E et le coefficient de Poisson σ :

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (3.5)$$

ou G_V et G_R sont les modules de cisaillement de Voigt et Reuss respectivement, qui sont données par :

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (3.6)$$

$$\frac{5}{G_R} = \frac{4}{C_{11} - C_{12}} + \frac{3}{C_{44}} \quad (3.7)$$

Le module de Young, E , et le coefficient de poisson, σ , sont reliés à B et G par les relations suivantes :

$$E = \frac{9GB}{3B + G} \quad (3.8)$$

$$\sigma = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (3.9)$$

Le module de Young E ; défini comme le rapport entre la contrainte et la déformation; fournit une mesure de rigidité du solide.

Les critères de stabilité mécanique pour un cristal cubique sous l'effet d'une pression P

sont donnés par les équations suivantes :

$$\frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12} + P) > 0 \quad (3.10)$$

$$C_{44} - P > 0 \quad (3.11)$$

$$\frac{1}{2}(C_{11} - C_{12} - 2P) > 0 \quad (3.12)$$

Les tenseurs élastiques sont calculées en traitant une déformation homogène dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire [18, 19].

Dans le présent travail, nous avons calculé les constantes élastiques : C_{11} , C_{12} et C_{44} pour $CaSiO_3$. Nos résultats sont rapportés et comparés avec d'autres étude dans le Tableau 3-2.

TABLE 3.2 – Les trois constantes élastiques (c_{ij}), le module de compressibilité(B), de sicaillage (G), module de Young (E)et le coefficient de Poisson σ en fonction de la pression en GPa du perovskite $CaSiO_3$ comparer à d'autres résultats à 0 GPa.

Notre travail	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	G	E	σ
P=0 GPa	400,97	177,31	232.5	251.86	173.3	422.9	0.220
P= 5 GPa	433.4	187.0	243.9	269.1	185.4	452.9	0.221
P=10 GPa	469.2	197.3	254.9	287.9	198.1	484.5	0.222
P=15 GPa	498.3	206.3	264.5	303.6	208.3	510.3	0.224
P=18 GPa	513.7	208.3	266.8	310.1	213.2	522.3	0.224
P=20 GPa	522.4	212.9	271.8	316.0	216.8	531.4	0.225
P=25 GPa	553.8	221.3	280.8	332.1	227.5	558.2	0.226
Autres (P=0 GPa)	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	G		
[14]	380	166	225	237	167	-	-
[15]	367	168	229	234	164	-	-
[16]	367	222	290	290	208	-	-

À P=0 GPa, on a trouvé que les constantes élastiques calculées vérifient les conditions de stabilité mécanique d'une structure cubique données par :

$$C_{11} - C_{12} > 0; C_{11} > 0; C_{44} > 0; C_{11} + 2C_{12} > 0; C_{12} > B > C_{11}.$$

Donc, nous pouvons dire que la structure est élastiquement stable.

On constate que ces constantes élastiques sont sur estimées en comparants avec les résultats données par la même méthode (LDA) [14]. Cependant, C_{12} et C_{44} sont en accord avec celles données par la référence [15].

La valeur du module de sicaillage calculé est en accord avec celle de [14] avec une sur estimation de 3.5 0/0.

Pour voir l'effet de la pression sur les constantes élastiques nous avons calculé les C_{ij} pour différentes pressions dans l'approximation de la densité locale et leurs valeurs sont résumées dans le tableau précédent.

On constate que les valeurs des constantes C_{11} , C_{12} et C_{44} augmente sous l'effet de la pression. Cette variation est illustrée sur la Figure -3.3.

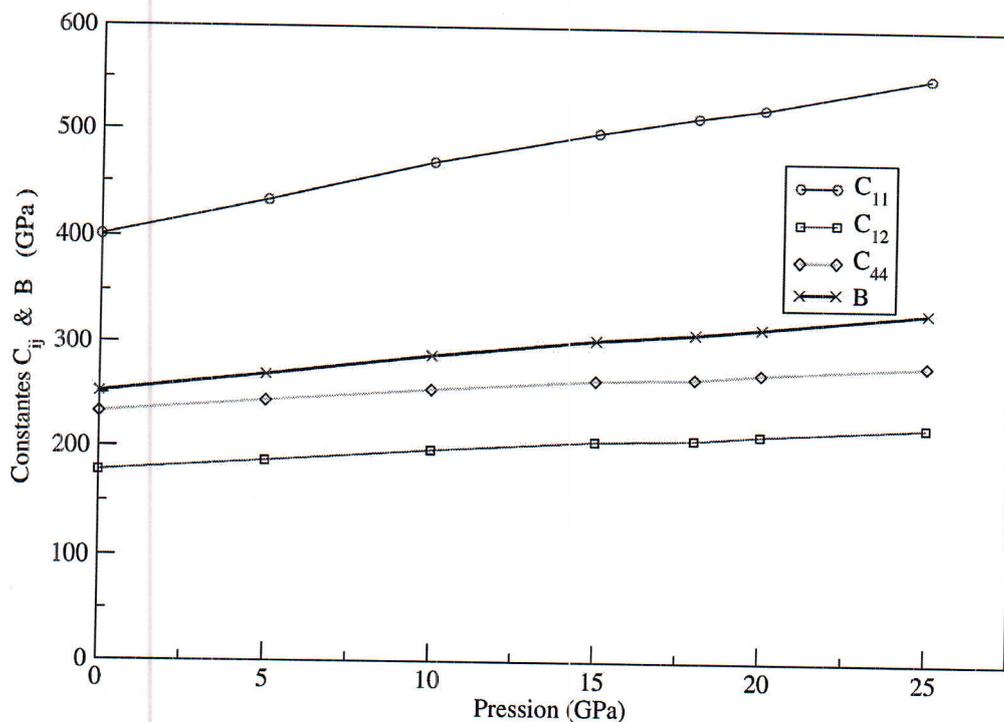


FIGURE 3.3 – Variation des constantes élastiques C_{ij} et B en fonction de la pression de $CaSiO_3$

3.4.3 Vitesse des ondes élastiques

La vitesse du son moyenne dans la matière polycristalline est donnée par :

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_l^3} + \frac{1}{V_t^3} \right) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (3.13)$$

où v_l et v_t sont respectivement la vitesse du son longitudinale et transversale données par les équations :

$$V_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.14)$$

$$V_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.15)$$

où G est le module de cisaillement et $\rho = \frac{m}{V}$ est la densité du perovskite cubique $CaSiO_3$.

TABLE 3.3 – La densité (g/cm^3), Les vitesses du son longitudinal v_l et transversal v_t (km/s) de $CaSiO_3$ en fonction de la pression (GPa).

Pression	ρ	v_t	v_l
P=0 GPa	4.333	6.32	10.56
P=5 GPa	4.419	6.48	10.81
P=10 GPa	4.503	6.63	11.07
P=15 GPa	4.577	6.75	11.27
P=18 GPa	4.649	6.77	11.31
P=20 GPa	4.722	6.78	11.32
P=25 GPa	4.782	6.90	11.53

D'après ces résultats, on constate que la vitesse de propagation du son dans le perovskite augmente avec la compression. La vitesse dans la direction longitudinale se propage plus vite que celle qui se propage dans la direction transversale.

3.5 Propriétés vibrationnelles

3.5.1 Phonon et Matrice dynamique

Pour la descriptions des mouvements ioniques on fait appel à la notion de mécanique quantique "le phonon ", ce quantum d'énergie qui traduit un état de vibration des atomes dans un cristal lorsqu'ils oscillent autour de leurs positions d'équilibre sous l'effet de la température (effet thermique) ou d'une excitation électromagnétique.

L'étude des phonons est essentielle pour la compréhension de plusieurs propriétés des solides dont la conductivité électrique, thermique ou la capacité calorifique d'un matériau, ils permettent aussi de caractériser des instabilités.

Afin d'étudier les propriétés physiques des ondes du réseau cristallin et la dispersion des phonons, on découple le mouvement des noyaux de celui des électrons (approximation Born Openhaïmer) L'énergie totale d'un cristal périodique avec un petit déplacement au voisinage de la position d'équilibre :

$$E_{tot}(\{\Delta\tau\}) = E_{tot}^0 + \sum_{ak\alpha} \sum_{bk'\beta} \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial \tau_{k\alpha}^a \partial \tau_{k'\beta}^b} \right) \Delta\tau_{k\alpha}^a \Delta\tau_{k'\beta}^b + \dots \quad (3.16)$$

où $\Delta\tau_{k\alpha}^a$ est le déplacement selon la direction α de l'atome k dans la maille a (avec le vecteur \mathbf{R}_a), depuis sa position d'équilibre τ_k .

Dans cette approximation harmonique, pour calculer les fréquences et les modes de vibration on ramène le problème a une simple formulation aux valeurs propres, il est indispensable de résoudre l'équation dynamique donnée par :

$$\sum_{k,\beta} \tilde{D}_{k\alpha,k'\beta}^k \gamma_{k\alpha}^{\vec{q}(m)} = \omega_m^2 \gamma_{k\alpha}^{\vec{q}(m)}. \quad (3.17)$$

où ω_m^2 représente la fréquence du phonon du mode m au vecteur d'onde \vec{q} ;

$\gamma_{k\alpha}^{\vec{q}(m)}$ son vecteur propre associés au mode du phonon m , qui sont généralement normalisés

$$\langle \gamma_{k\alpha}^{\vec{q}(m)} | \gamma_{k\alpha}^{\vec{q}(m)} \rangle = 1.$$

Les déplacements propres des atomes dans l'espace réel sont normalisés $\langle \tau_{k\alpha}^a | \tau_{k'\beta}^b \rangle = 1$ [3]. La matrice dynamique $\tilde{D}_{k\alpha,k'\beta}^k$ définit comme la dérivée seconde de l'énergie E_{tot} par rapport au déplacement τ des atomes k et k' dans la maille a et b , est donnée par :

$$\sum_{k,\beta} \tilde{D}_{k\alpha,k'\beta}^k = \frac{\tilde{C}_{k\alpha,k'\beta}^k(a,b)}{\sqrt{M_k M_{k'}}}. \quad (3.18)$$

avec

$$C_{k\alpha,k'\beta}^k(a,b) = \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial \tau_{k\alpha}^a \partial \tau_{k'\beta}^b}. \quad (3.19)$$

Qui définit la matrice des constantes de forces interatomiques "IFC" dans l'espace réel. $\tilde{C}_{k\alpha,k'\beta}^k(a,b)$ définit ça transformer de fourier [8].

La connaissance de la matrice dynamique est indispensable pour la dynamique du réseau. Pour la déterminer soit (1) en figeant dans la structure des déplacements finis (technique dite frozen phonon ou méthode directe) et en évaluant la variation de l'énergie, soit (2) en évaluant directement la modification de O_6 l'énergie à l'aide de la théorie de réponse linéaire de la DFPT [8].

C'est la deuxième technique, telle qu'implémentée dans ABINIT, que nous allons utiliser dans notre mémoire. La matrice dynamique peut être évaluée à n'importe quel point q de la première zone de Brillouin et ses valeurs propres ω^2 correspondent aux carrés des fréquences propres de vibration en ce point.

Cependant, les calculs se font pour quelques vecteurs d'ondes puis, une interpolation mathématique doit être utilisée pour déduire les courbes de dispersion de phonon complètes à partir de la connaissance de la matrice dynamique sur une grille de points q finie.

Quand la structure de référence correspond à une phase stable, les atomes sont dans leurs positions d'équilibre et l'énergie est minimale. Donnant lieu, dans n'importe quelle direc-

tion de l'espace est donc positive, à des ω^2 positives et donc à des pulsations ω réelles. Donc, à chaque vecteur propre correspond un mode de phonon, c'est à dire un certain mouvement collectif des atomes de la cellule unitaire, de type transversal ou bien longitudinal. Et à ce mode est associé la valeur propre, c'est à dire la fréquence de vibration. Cette fréquence doit être purement réelle car dans le cas contraire cela implique que le réseau atomique est instable.

3.5.2 La relation de dispersion

La relation de dispersion des phonons $\omega = \omega_i(q)$ pour $i = 1 \dots 3n$ donne des fréquences pour chaque valeur de q , il existe $3p$ modes normaux, où p est le nombre d'atomes du motif.

Sur les $3p$ modes on a trois branches acoustiques, deux branches transversale (TA) et une longitudinale (LO), elles décrivent des vibrations avec des fréquences qui s'annulent linéairement avec q à la limite de grandes longueurs d'onde. Les autres ($3p - 3$) branches sont optiques : leurs fréquences ne s'annulent pas à grande longueur d'onde.

Pour $q = 0$ tout le motif vibrent en phase, et pour q différent de zéro les motifs vibrent en déphasage.

3.5.3 Spectre des phonons du perovskite $CaSiO_3$

Dans le cas du perovskite $CaSiO_3$, qui contient 5 atomes par maille élémentaire, il y a 15 branches, qui correspondent aux 15 modes de phonons. Trois modes sont acoustiques (deux branches transverse (TA) et une longitudinale (LO)) et 12 modes optiques.

La figure 3-2 représente les courbes de dispersion des phonons totale pour des vecteurs d'onde q parcourant les points de haute symétrie dans la zone de Brillouin X- Γ -M-R- Γ .

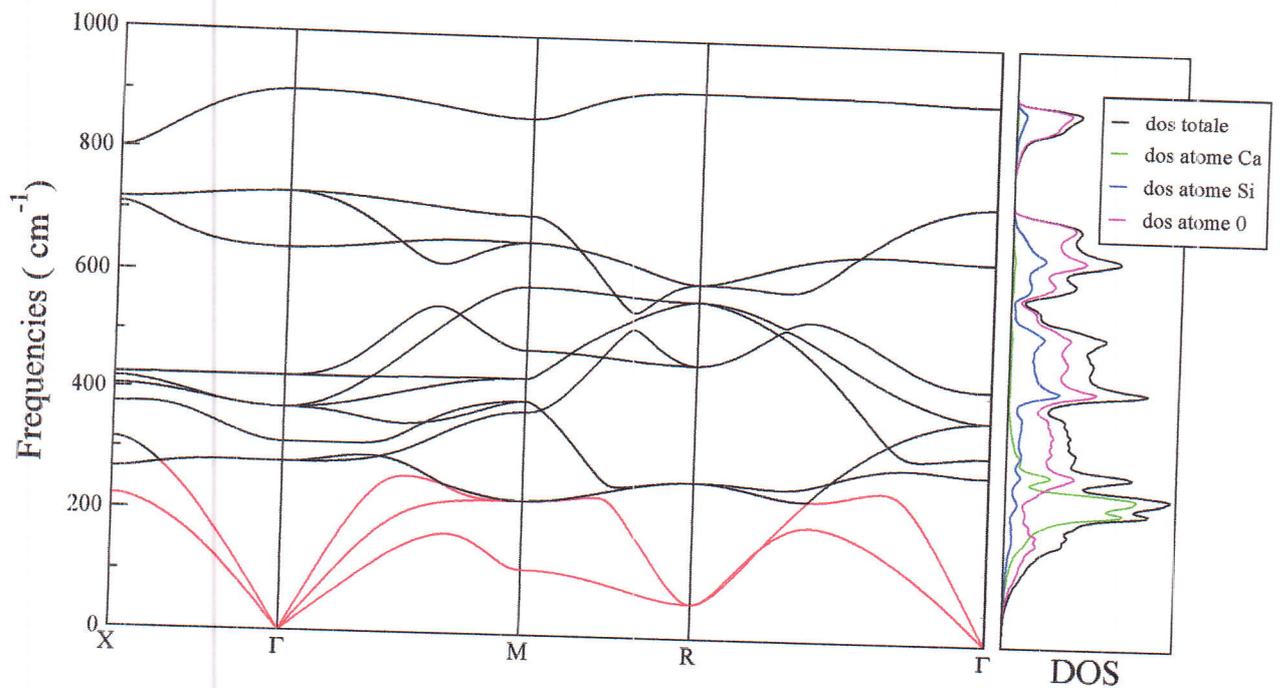


FIGURE 3.4 – Spectre des phonons a P=0 GPa

Nous constatons que la gamme des fréquences du perovskite cubique $CaSiO_3$ allant de 0 à 912cm^{-1} . Cela indique que la structure de phonons est dynamiquement stable puisque les fréquences de phonons sont positifs tout au long de la zone de Brillouin.

On constate que la courbe de dispersion est caractérisé par la présence de 4 régions de

fréquences bien définies :

(A) une région de 0 à 270cm^{-1} avec la contribution, essentiellement, du mouvement de vibration de l'atome Ca ;

(B) après un Gap d'environ, 35cm^{-1} , une deuxième région allant de 312cm^{-1} à 419cm^{-1} , qui a une contribution dominante du mouvement de vibration de la liaison Si-O ;

(C) une troisième région allant de 635cm^{-1} jusqu'à 723cm^{-1} , après un intervalle d'environ 215cm^{-1} , correspondant à un mode de retraitssement (stretching) de la liaison Si-O-Si.

(D) une quatrième région allant de 723cm^{-1} jusqu'à 912cm^{-1} dont la contribution est due essentiellement au mouvement de l'oxygène.

Dans le panneau de gauche, représentant la densité des états de phonons totale et partielle, les pics sont liées aux modes correspondants pour chaque région.

Dans le Tableau 3-3 nous rapportons les différentes fréquences aux points de haute symétrie en fonction de la pression.

TABLE 3.4 – Fréquences de phonons(en cm^{-1}) de CaSiO_3 aux points de haute symétrie Γ, X, M, R , pour pressions 0 GPa et 5GPa respectivement.

	Γ_{TO}	Γ_{LO}	X_{TA}	X_{LO}	M_{TA}	M_{LO}	R_{TA}	R_{LO}
P=0 GPa	279.90	902.73	222.22	800.70	111.34	861.32	59.54	912.59
P=5 GPa	294.24	930.59	231.85	824.7	120.72	886.56	71.33	938.67

On voit qu'il y a une augmentation des fréquences des vibrations pour les différents modes et dans toutes les directions due à la compression.

Le mode de fréquence les plus élevées R_{TO} est dans la direction $[111]$ impliquent la vibration de l'octaèdre donc la liaison Si-O se rétrécit suite à la compression .

3.5.4 Les constantes de forces "IFC"

Les constantes des forces interatomiques responsables des liaisons atomiques nous permet de voir la nature de ces liaisons(ionique ou covalente) ainsi que la raideur de différentes liaisons dans la structure et l'apport de chaque atome dans les liaisons du perovskite.

On constate que les constantes de forces interatomiques augmentent avec la compression, celle de liaison Si-O est la plus affecter par la compression, elle correspond aux fréquences les plus élevées.

TABLE 3.5 – Les valeurs des constantes de forces interatomiques en (10^4 dyn cm^{-1}), la pression en (GPa).

	Pression	IFC		
		Ca-O	Ca - Si	Si - O
notre travail	P=0 GPa	0.49	5.24	6.92
	P=5 GPa	0.74	5.39	8.25

3.5.5 Charges effectives de Born et Constante diélectrique

En plus des fréquences de phonons, la réponse linéaire nous permet également de calculer directement les charges effectives de Born, Z^* . Contrairement aux charges statiques, les charges effectives de Born sont des grandeurs tensorielles et pas des simples scalaires. Le tenseur de charge effective de Born d'un atome k est lié la variation de la polarisation spontanée induite par le déplacement τ de cet atome lorsque le champ électrique macroscopique E est nul $E = 0$:

$$Z_{k,\alpha\beta}^{*(T)} = \Omega \frac{\partial P_\beta}{\partial \tau_{\alpha k}} \Big|_{E=0} \quad (3.20)$$

où Ω est le volume de la maille. $Z_{k,\alpha\beta}^*$ est donc le coefficient de proportionnalité (à l'ordre linéaire et sous champ électrique nul) qui lie la variation de la polarisation macroscopique P dans la direction β du sous-réseau d'atomes k dans la direction α .

Ces charges effectives, ou charges transverses, ont donc un effet important sur la dynamique du réseau cristallin. Elles sont responsables de l'interaction coulombienne à longue portée entre noyaux qui provoque le "splitting" entre les modes longitudinaux (LO) et transverses (TO) des phonons optiques.

La charge longitudinal $Z^{*(L)}$ définit par la variation de la polarisation macroscopique P

sous un champ macroscopique de déplacement nul :

$$Z_{k,\alpha\beta}^{*(L)} = \Omega \frac{\partial P_\beta}{\partial \tau_{\alpha k}} \Big|_{E=0} \quad (3.21)$$

Pour les matériaux isotropes $Z_k^{*(T)} = \epsilon^\infty Z_k^{*(L)}$, où ϵ^∞ est la constante diélectrique.

Cette constante est donnée par la dérivée de la polarisation par rapport au champ électrique :

$$\epsilon_{\alpha\beta}^\infty = \delta_{\alpha\beta} + 4\pi \frac{\partial P_\alpha}{\partial \mathbf{E}_\beta} \Big|_{\mathbf{u}_s(\mathbf{q}=0)} \quad (3.22)$$

Les valeurs des charges effective de Born satisfont la règle de sommation :

$$\sum Z_{k,\alpha\beta}^* = 0$$

Pour la structure cubique du perovskite $CaSiO_3$ les charges effectives et la constante diélectrique obtenue dans notre calcul sont reportés dans le Tableau 3-5.

Rappelons que dans la structure cubique les valeurs de Z_{Ca}^* et Z_{Si}^* sont isotropes tandis que pour O deux valeurs sont reportés : longitudinal (O_{\parallel}) et perpendiculaire (O_{\perp}) a la liaison $Si - O$.

La sous estimation de la constante dielectrique calculé et d'environ 8.5 % par rapport a celle calculer par Stixrude [12].

TABLE 3.6 – Les charges effectives de Born et les constantes diélectriques statique ϵ_0 et électronique ϵ_∞ de $CaSiO_3$.

	Z_{Ca}^*	Z_{Si}^*	$Z_{O_{\parallel}}^*$	$Z_{O_{\perp}}^*$	ϵ_0	ϵ_∞
P=0 GPa	2.386	4.051	-3.057	-1.69	15.087	3.476
P=5 GPa	2.385	4.027	-3.025	-1.698	13.827	3.461

On constate qu'il y a un changement dans les valeurs de la constante diélectrique électronique suite à la pression exercée sur la structure qui peut être reliée à la variation du gap d'énergie.

3.6 Propriétés Thermiques

Les propriétés thermodynamiques des matériaux sont étroitement liés à leurs propriétés vibratoires, elles nous permettent de mieux comprendre le comportement du réseau atomique, en fournissant des informations essentielles pour les applications technologiques. Le calcul des phonons par la DFPT peuvent être utilisés pour calculer l'enthalpie (H), l'énergie libre (F) et l'entropie $TS = U - F$ (U l'nergie interne) par :

$$\Delta F = 3nNk_{\beta} \int_0^{\omega_{max}} \ln\left\{2\sinh\frac{\hbar\omega}{2k_{\beta}T}\right\}g(\omega)d\omega. \quad (3.23)$$

$$\Delta E = 3nN\frac{\hbar}{2} \int_0^{\omega_{max}} \omega \coth\left\{\frac{\hbar\omega}{2k_{\beta}T}\right\}g(\omega)d\omega. \quad (3.24)$$

$$S = 3nNk_{\beta} \int_0^{\omega_{max}} \left[\frac{\hbar\omega}{2k_{\beta}T} \coth\frac{\hbar\omega}{2k_{\beta}T} - \ln\left(2\sinh\frac{\hbar\omega}{2k_{\beta}T}\right)\right]g(\omega)d\omega. \quad (3.25)$$

$$C_V = 3nNk_{\beta} \int_0^{\omega_{max}} \left[\frac{\hbar\omega}{2k_{\beta}T}\right]^2 \operatorname{csch}^2\left(\frac{\hbar\omega}{2k_{\beta}T}\right)g(\omega)d\omega. \quad (3.26)$$

Où n est le nombre d'atome par maille élémentaire, N est le nombre des mailles, ω_{max} la plus grande fréquences des phonons, k_{β} la constante de boltzman, ω fréquence des phonons et $g(\omega)$ est la densité d'état des phonons, avec :

$$\int_0^{\omega_{max}} g(\omega)d\omega = 1 \quad (3.27)$$

À $T = 0K$, Les valeurs de l'énergie interne et l'énergie libre sont calculées par :

$$\Delta E_0 = \Delta F_0 = 3nN \int_0^{\omega_{max}} \frac{\hbar\omega}{2} g(\omega)d\omega. \quad (3.28)$$

On a fait le calcul des paramètres thermiques a deux pressions différentes pour voir l'effet de la pression sur ces paramètres dans notre structure perovskite cubique.

Les résultats obtenus sont présentés sur les graphes de la Figure 3-5.

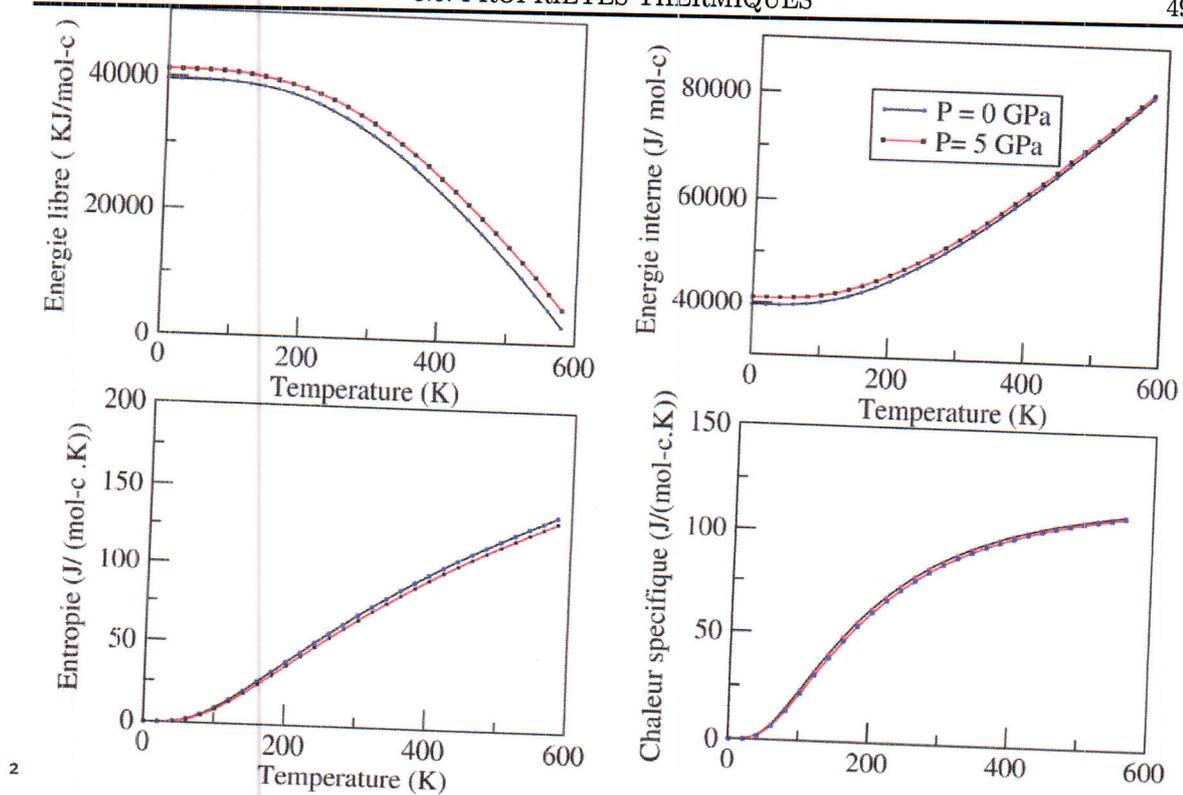


FIGURE 3.5 – Variation de l'énergie libre, l'énergie interne, l'entropie et la chaleur spécifique en fonction de la température pour $CaSiO_3$.

Nous constatons que, au dessus de 250 K, l'énergie interne augmente de façon linéaire avec la température pour les deux isobars ($p=0$ GPa et $P= 5$ GPa).

Aux basses températures (T tend vers 0 K), Les énergies interne et libre du perovskite se différent pour les deux isobars suite a la compression.

Pour l'entropie, il augmente rapidement avec la température. Tandis que la chaleur spécifique augmente avec la temperatures de façon linéaire puis a atteindre la limite Dulong-Petit à environ 600 K.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] The ABINIT computer code is a common project of the Universite Catholique de Louvain, Corning Incorporated, and other contributors. (URL [http : //www.abinit.org](http://www.abinit.org))
- [2] J.P.Perdew and Y.Wang, PRB 45, (1992) 13244.
- [3] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [4] S. Baroni, P. Giannozzi and A. Testa, Phys. Rev. Lett. **58**, 1861 (1987).
- [5] P. Giannozzi, S. de Girencoli, P. Pavone and S. Baroni, Phys. Rev. B **43**, (1991) 7231 .
- [6] X. Gonze, Phys. Rev. A **52**, (1995)1096 .
- [7] X. Gonze and C. Lee, Phys. Rev. B **55**, (1996) 10355 .
- [8] X. Gonze and C. Lee, Phys.Rev. B **52**, (1997) 10355.
- [9] F.D. Murnaghan, Proc. Natl Acad. Sci. USA **30**, (1944) 244 .
- [10] M. Wentzcouitch et al. Physics of the Earth and Planetary Interiors **90** , (1995) 101-112.

-
- [11] Hemley et al, Phys. Chem. Miner. **14**, (1987) 2-12.
- [12] Mao et al. J. Geophys. Res.(1989). **94**, 17889-17894.
- [13] M.Tarrida, et P., Richet, Geophys. Res. Lett., **16**, 1351-1354.
- [14] Z.-J. Liu et al. J. Phys. Condens. Matter (2007), **19** 246103.
- [15] Karki B B and Crain J Geophys. Res. Lett.(1998), **25** 2741.
- [16] Sherman D M, J. Geophys. Res. 98 (1993) 19795.
- [17] A. Bouhemadou . K. Haddadi. Solid State Sciences, **12** (2010), 630-636.
- [18] Xifan Wu, D. Vanderbilt, and D R. Hamann Phys. Rev. B 72, (2005)035105.
- [19] D R. Hamann, X. Wu, K M. Rabe and D. Vanderbilt : Phys. Rev. B 71, (2005) 35117.
-

CONCLUSION

Dans ce manuscrit sur les perovskites, nous avons appliqué la théorie de la fonctionnelle de la densité et de sa réponse linéaire DFPT pour l'étude des propriétés physiques du perovskite $CaSiO_3$ dans sa phase cubique.

Nous avons utilisé la méthode du pseudopotentiel et la bases des ondes planes dans le cadre de l'approximation LDA.

Les résultats obtenus pour les paramètres structuraux sont en bon accord avec les autres résultats théoriques et expérimentaux.

Nous avons calculé les constantes élastiques et le spectre des phonons ainsi que les densités d'états des phonons correspondantes totales et partielles.

L'étude des spectres nous a conduit à conclure que la phase cubique du perovskite $CaSiO_3$ est dynamiquement stable à pression nulle et à pression de 5 GPa. Les constantes de force interatomiques ont été calculé. Nos résultats sur la charge effective de Born Z^* et la constante diélectrique ϵ_∞ déminent en fonction de la pression .

Dans le cadre de l'approximation quasi-harmonique, nous avons calculé les grandeurs thermodynamiques comme la chaleur spécifique, l'entropie, l'énergie interne et l'énergie libre.

