

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'études

Master

Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Présenté par

BENTEBOULA Dounya

**Etude des propriétés structurales, élastiques et
électroniques des pérovskites**

Sous la Direction de :

Dr. GOUS Mohammed Hadi

Juin 2022

Remerciements

Tout d'abord, je remercie Dieu Tout-Puissant, qui m'a éclairé sur le chemin de la connaissance et du savoir et m'a donné la force, la santé et le courage pour mener à bien cet humble travail.

*Ensuite, je remercie mon encadreur **Dr. GOUS Mohammed Hadi** pour sa confiance, ses conseils et ses orientations qui m'ont aidé dans mon travail.*

Je tiens à remercier également tous les membres du jury pour le temps et les efforts qu'ils ont consacré à la lecture, l'examen et l'évaluation de mon mémoire.

*Sans oublier de remercier **mes parents**, qui ont le grand mérite de m'avoir aidé à arriver ici.*

Et enfin, je remercie tous ceux qui m'ont soutenu.

Dédicaces

Grâce à mon Dieu

Je dédie ce travail aux personnes les plus chères dans ma vie :

A ma mère et à mon père

A mes frères et à mes sœurs

Et surtout ma douce petite sœur « Djana »

A ma tante « Sonia »

A toute ma famille « BENTEBOULA et DIFLI »

A ma meilleure amie « Ines »

A tous mes amies

Et tous ceux qui m'aiment...

BENTEBOULA Dounya

Résumé :

Dans notre travail, nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques et électroniques des pérovskites cubiques CaSnO_3 , SrSnO_3 et BaSnO_3 . Nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées avec potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT implémentée dans le code Wien2k. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par différentes approximations WC-GGA et TB-mBJ. Les résultats du calcul ont montré que ces pérovskites sont des semi-conducteurs à gap indirect (Γ -M). Le haut de la bande de valence résultant principalement des états p de l'atome d'oxygène O, et le bas de la bande de conduction résultant principalement aux états d de l'atome A en ce qui concerne les pérovskites SrSnO_3 et BaSnO_3 , et des états s de l'atome A en ce qui concerne le composé CaSnO_3 . CaSnO_3 , SrSnO_3 et BaSnO_3 sont mécaniquement stables et rigides où le degré de rigidité de ces matériaux décroît dans l'ordre suivant : CaSnO_3 , BaSnO_3 , SrSnO_3 . Nous les avons également classés, selon le module de Poisson et du rapport de Pugh, en matériaux fragiles, sauf SrSnO_3 qui est un matériau ductile. Nous avons également comparé nos résultats avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles.

Mots clés : DFT, FP-LAPW, WC-GGA, TB-mBJ, Wien2k, Pérovskites.

Abstract:

In our work, we studied the structural, elastic and electronic properties of cubic perovskites CaSnO₃, SrSnO₃ and BaSnO₃. We used the Plane Wave Augmented and Linearized with Total Potential (FP-LAPW) method within the framework of the DFT density functional theory implemented in the Wien2k code. The exchange and correlation potential was treated by different approximations WC-GGA and TB-mBJ. The results of the calculation showed that these perovskites are indirect gap semiconductors (Γ -M). The top of the valence band resulting mainly from the p states of the oxygen O atom, and the bottom of the conduction band resulting mainly from the d states of the A atom with respect to SrSnO₃ and BaSnO₃ perovskites, and s-states of the A atom with respect to the CaSnO₃ compound. CaSnO₃, SrSnO₃ and BaSnO₃ are mechanically stable and rigid where the degree of rigidity of these materials decreases in the following order: CaSnO₃, BaSnO₃, SrSnO₃. We have also classified them, according to the Poisson modulus and the Pugh ratio, into brittle materials, except SrSnO₃ which is a ductile material. We also compared our results with available theoretical and experimental results.

Key words: DFT, FP-LAPW, WC-GGA, TB-mBJ, Wien2k, Perovskites.

ملخص:

في عملنا، قمنا بدراسة الخصائص الهيكلية، المرنة و الإلكترونية للبيروفسكايت المكعبة CaSnO_3 , SrSnO_3 و BaSnO_3 . استعملنا طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا مع الكمون الكلي FP-LAPW في إطار دالية الكثافة المنفذة في برنامج wien2k. كمون التبادل والترابط عولج بتقريبات مختلفة WC-GGA و mBJ-TB. أظهرت لنا نتائج الحساب أن هذه المركبات هي أشباه موصلات ذات فجوة غير مباشرة (Γ -M). الجزء العلوي لنطاق التكافؤ ناتج أساسا عن المدارات p لذرة الأكسجين O و الجزء السفلي لنطاق التوصيل ناتج أساسا عن المدارات d للذرة A بالنسبة للمركبات SrSnO_3 و BaSnO_3 و المدارات s للذرة A بالنسبة للمركب CaSnO_3 . البيروفسكايت BaSnO_3 مستقرة ميكانيكيا وصلبة. حيث تتناقص درجة صلابة هذه المواد بالترتيب التالي CaSnO_3 . SrSnO_3 , BaSnO_3 كما قمنا بتصنيفها انطلاقا من معامل بواسون و نسبة Pugh الى مواد هشّة ماعدا SrSnO_3 فهو مادة قابلة للسحب. كما قمنا أيضا بمقارنة نتائجنا مع النتائج النظرية و التجريبية المتوفرة.

الكلمات المفتاحية: DFT، FP-LAPW، WC-GGA، TB-mBJ، Wien2k، بيروفسكايت.

Sommaire

Introduction générale.....	1
Références	5
Chapitre I :.....	9
Méthodes de calcul	9
Introduction	10
I. 1. Equation de Schrödinger	10
I. 2. Approximation de Born-Oppenheimer	11
I. 3. Approximation de Hartree-Fock.....	11
I. 4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	12
I. 4. 1. Théorème de Hohenberg et Kohn	13
<i>I. 4. 1. 1 .Premier théorème</i>	13
<i>I. 4. 1. 2 .Deuxième théorème</i>	13
I. 4. 2. Equations de Kohn-Sham	14
I. 4. 3. La fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	16
I. 4. 3. 1. Approximation de la densité locale (LDA)	17
I. 4. 3. 2. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	17
I.4.3.2.1. Approximation WC-GGA	18
I. 4. 3. 3. Approche mBJ	18
I. 5. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	19
I. 5.1. Méthode des ondes planes augmentées APW	19
I. 5. 2. Méthode LAPW	22
I. 6. Code Wien2k.....	23
<i>I. 6.1. L'initialisation</i>	23
<i>I. 6.2. Calcul auto-cohérent</i>	24
Références	26
Chapitre II :.....	29
Résultats et discussions	29
II.1. Introduction	30
II.2. Détails de calcul.....	30
II.3. Structure cristalline	31
II.4. Propriétés structurales.....	32
II.5. Propriétés élastiques	36
II.5.1. Stabilité mécanique	38
II.5.2. Module de compressibilités B.....	40
II.5.3. Facteur d'anisotropie A.....	41

II.5.4. Module de cisaillement G	41
II.5.5. Module de Young E	41
II.5.6. Coefficient de Poisson σ	42
II.6. Propriétés électroniques	43
II.6.1. Structures de bandes électroniques	43
II.6.2. Densité d'états	47
Références	53
Conclusion générale	56

Liste des tables

Tableaux	Titres	Pages
Tableau II.1	Facteurs de tolérance des CaSnO_3 , SrSnO_3 et BaSnO_3	32
Tableau II.2	Paramètre du réseau a , module de compressibilité B et sa dérivée B' des pérovskites cubique CaSnO_3 , SrSnO_3 et BaSnO_3 .	36
Tableau II.3	Constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} des pérovskites CaSnO_3 , SrSnO_3 et BaSnO_3 .	38
Tableau II.4	Module de compressibilité B (GPa), de cisaillement G (GPa) et de Young E (GPa), Facteur d'anisotropie (A), coefficient de poisson σ et le rapport B/G des pérovskites CaSnO_3 , SrSnO_3 et BaSnO_3 .	40
Tableau II.5	Gap des pérovskites cubiques CaSnO_3 , SrSnO_3 et BaSnO_3 .	45

Liste des figures

Figures	Titres	Pages
Figure I.1:	Organigramme du cycle auto-cohérent [1].	16
Figure I.2:	Division de l'espace en deux régions : région des sphères MT et région interstitielle [1].	20
Figure I.3:	Organigramme des programmes du code Wien2k[1].	25
Figure II.1:	Les structures cristallines des CaSnO_3 , SrSnO_3 et BaSnO_3 .	31
Figure II.2 :	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de CaSnO_3 .	33
Figure II.3 :	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de SrSnO_3 .	34
Figure II.4 :	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de BaSnO_3 .	34
Figure II.5 :	Structure de bande de CaSnO_3 obtenue par WC-GGA et TB-mBJ.	44
Figure II.6 :	Structure de bande de SrSnO_3 obtenue par WC-GGA et TB-mBJ.	44
Figure II.7 :	Structure de bande de BaSnO_3 obtenue par WC-GGA et TB-mBJ.	45
Figure II.8 :	Densité d'états Totale et Partielle des états de CaSnO_3 .	48
Figure II.9 :	Densité d'états Totale et Partielle des états de SrSnO_3 .	49
Figure II.10 :	Densité d'états Totale et Partielle des états de BaSnO_3 .	50



Introduction générale

Introduction générale :

La physique des solides est une branche très importante car elle s'intéresse à l'étude des propriétés des matériaux qui existe déjà dans la nature et au développement de nouveaux matériaux comme les alliages, ceci permet d'une part le bon choix du matériau pour une application donnée et d'autre part de développer de nouveaux matériaux selon les besoins technologiques.

Parmi les matériaux intéressants, on trouve les pérovskites, ces derniers ont suscité l'intérêt des chercheurs puisqu'ils ont découvert que ces nouveaux matériaux ont des propriétés intéressantes et peuvent être utilisés dans diverses applications technologiques [1].

Le nom pérovskite a été utilisé à l'origine pour décrire le minéral CaTiO_3 , qui a été découvert dans les montagnes de l'Oural, Russie, par Gustav Rose, en 1839, et a reçu ce nom en hommage au minéralogiste russe Lev Aleksevich von Perovski (1792-1856) [2]. Actuellement, le mot "pérovskite" est choisi pour décrire tout composé cristallisé dans la même structure que le CaTiO_3 , représenté par la formule chimique ABX_3 , dans laquelle A et B sont des cations et X est un anion ($\text{X}=\text{O}, \text{F}, \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}$).

Nous nous intéressons dans notre travail à la sous famille des pérovskites de formule chimique ABO_3 , appelée les oxydes pérovskites, puisque l'anion ici est O^{2-} .

Les oxydes pérovskite idéale de type ABO_3 se cristallisent dans la structure cubique avec l'espace de groupe (Pm-3m), le cation (A) occupe les sommets du cube (0 ; 0 ; 0), le cation (B) occupe le centre du cube (0.5 ; 0.5 ; 0.5) et les anions (O^{2-}) occupent les centres des faces du cube (0 ; 0.5 ; 0.5), (0.5 ; 0 ; 0.5) et (0.5 ; 0.5 ; 0). Le cation A est entouré par 12 anions (O^{2-}) et le cation (B) est entouré par 6 anions (O^{2-}), tandis que l'anion (O^{2-}) est entouré par 4 cations (A) et de deux cation (B).

En 1926, Goldschmidt a proposé le facteur de tolérance $\tau = r_A + r_O / \sqrt{2}(r_B + r_O)$ [3], où r_A et r_B sont les rayons des cations A et B respectivement, tandis que r_O est le rayon de l'anion O^{2-} .

Le facteur de tolérance τ fournit une estimation de la structure de la pérovskite de type ABX_3 [4], puisque si $\tau = 1$, la structure de la pérovskite est idéale, c'est-à-dire cubique avec le groupe d'espace Pm3m.

Introduction générale

Rappelons que la structure cubique est considérée stable lorsque τ est compris dans l'intervalle [0.9-1], si la valeur de τ n'appartient pas à cet intervalle, la structure de la pérovskite n'est plus considérée idéale.

On y trouve quelques modèles empiriques dans la littérature qui peuvent prédire le paramètre du réseau des pérovskites à partir des rayons ioniques de leurs ions constitutifs.

Jiang et al. [5] [6], ont prédit le paramètre du réseau des pérovskites cubiques en utilisant les rayons ioniques des cations et de l'anion, selon eux, le paramètre de réseau peut être déterminé par la relation suivante : $a = 1.8836(r_B + r_X) + 1.4898 \tau - 1.2062$.

Les oxydes pérovskite ABO_3 présentent une large gamme de propriétés physiques, telles que la ferroélectricité [7] [8], la piézoélectricité [9] [10], semi conductivité [11], activité catalytique [12] et thermoélectricité [13]. Ces propriétés intéressantes élargissent le domaine d'applications des oxydes pérovskites, telle que les guides d'ondes optiques, les lasers, les capteurs d'oxygène à haute température, les dispositifs à ondes acoustiques, les mémoires non volatiles, les mémoires vives dynamiques, les doubleurs de fréquence, les actionneurs piézoélectriques et les condensateurs à K élevé. [14], ces matériaux jouent un rôle important dans la fabrication des piles à combustible [15].

Des études théoriques disponibles dans la littérature ont montré que les oxydes pérovskites ABO_3 sont de bons candidats pour des applications technologiques avancées, nous avons par exemple le travail de Khursheed et al [16] qui ont étudié les propriétés de $BaBkO_3$ et ils constatent que ce matériau peut être utilisé dans des applications spintroniques et thermoélectriques. Ainsi que le travail de Shakeel et al [17] qui ont étudié les propriétés de $BaNpO_3$ et ont déclaré que cette pérovskite a des caractéristiques demi-métalliques. Zahid Ali et al [18] ont aussi étudié les propriétés de $BaPrO_3$, ils trouvent que ce dernier est un semi-conducteur, adsorbe l'humidité atmosphérique (H_2O) et présente une bonne conductivité protonique. D'après le travail de Md. Moazzem Hossain [19], les Niobates alcalins pérovskites ont des propriétés polyvalentes qui lui permet d'être utilisé dans de nombreuses applications, par exemple réponse optique non linéaire, réponse piézoélectrique, pyroélectrique, photo-réfractive et photo-catalytique ainsi qu'une bonne stabilité mécanique et chimique, tandis que le Niobate de lithium ($LiNbO_3$, LN) a d'excellentes propriétés ferroélectriques, photo-réfractives, électro-optiques, piézoélectriques, optiques non linéaires et photo-catalytiques. Nous avons aussi le travail de G. Murtaza et al [20] qui propose

Introduction générale

l'utilisation de BaThO_3 dans les dispositifs optoélectroniques qui fonctionne dans la région UV du spectre.

Parmi les oxydes pérovskite ABO_3 déjà utilisé dans l'industrie on trouve par exemple BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ et $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Nb})\text{O}_3$ transducteur piézoélectrique, Thermistance et les actionneur puisque ils sont Ferroélectriques/piézoélectriques [21] [22], ainsi LaFeO_3 et $\text{La}(\text{Ce}, \text{Co})\text{O}_3$ qui sont utilisés dans les Catalyseurs puisque ils ont de bonnes propriétés catalytiques [23] [24], il y a aussi $\text{Ba}(\text{Pb}, \text{Bi})\text{O}_3$ qui sont utilisés comme des Supraconducteur [25] [26].

L'objectif de ce travail est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales, électronique et élastiques des oxydes pérovskites CaSnO_3 , SrSnO_3 et BaSnO_3 . En utilisant le code de calcul wien2k.

Les matériaux qui font l'objet de notre travail sont appelé les stannates alcalino-terreux ASnO_3 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$ et Ba) qui sont des matériaux importants pour l'industrie électronique, en raison des modifications faciles de leurs propriétés électriques par la sélection d'un cation adéquat (il génère une variété de propriétés magnétiques, ferroélectriques, métalliques, semi-conductrices et supraconductrices intéressantes) [27], et également en raison de leur stabilité à haute température [28]. Ces matériaux ont été utilisés pour développer de nouveaux capteurs chimiques [29], des condensateurs stables [30] des systèmes de photo électrolyse d'eau [31] [32], des revêtements antistatiques [33], et des écrans plats [34] [35].

Ce mémoire se compose d'une introduction générale, d'une conclusion et de deux chapitres qui sont les suivants :

- Le premier chapitre : Présente les différentes méthodes utilisées tout au long de ce travail, en particulier les méthodes basées sur la DFT, les différentes approximations utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total FP-LAPW, et une description du code wien2k utilisée pour simuler les propriétés structurales, élastiques et électroniques des pérovskites.
- Le deuxième chapitre : Présente les résultats et les discussions des différentes propriétés structurales, électroniques et élastiques des trois pérovskites CaSnO_3 , SrSnO_3 et BaSnO_3 ainsi qu'une comparaison entre nos résultats et d'autres résultats expérimentaux et théoriques disponibles dans la littérature.

Références

- [1] Hossain, A., Roy, S., & Sakthipandi, K. (2019). The external and internal influences on the tuning of the properties of perovskites: an overview. *Ceramics International*, 45(4), 4152-4166
- [2] Souza, E. C. C. D., & Muccillo, R. (2010). Properties and applications of perovskite proton conductors. *Materials Research*, 13(3), 385-394
- [3] Goldschmidt, V. M. (1926). Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften*, 14(21), 477-485
- [4] ILES, N. (2010). Etude théorique de reconstructions sur les surfaces (001) des perovskites ternaires ABO_3 (A= Sr ou Ba; B= Ti ou Zr) (Doctoral dissertation, Université d'Oran1-Ahmed Ben Bella)
- [5] Jiang, L. Q., Guo, J. K., Liu, H. B., Zhu, M., Zhou, X., Wu, P., & Li, C. H. (2006). Prediction of lattice constant in cubic perovskites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67(7), 1531-1536.
- [6] Moreira, R. L., & Dias, A. (2007). Comment on "Prediction of lattice constant in cubic perovskites". *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68(8), 1617-1622.,28
- [7] Bednorz, J. G., & Müller, K. A. (1984). $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$: an XY quantum ferroelectric with transition to randomness. *Physical Review Letters*, 52(25), 2289.
- [8] Samantaray, C. B., Sim, H., & Hwang, H. (2004). Electronic structure and optical properties of barium strontium titanate ($Ba_xSr_{1-x}TiO_3$) using first-principles method. *Physica B: Condensed Matter*, 351(1-2), 158-162.
- [9] Baettig, P., Schelle, C. F., LeSar, R., Waghmare, U. V., & Spaldin, N. A. (2005). Theoretical prediction of new high-performance lead-free piezoelectrics. *Chemistry of materials*, 17(6), 1376-1380.
- [10] Wang, H., Wang, B., Li, Q., Zhu, Z., Wang, R., & Woo, C. H. (2007). First-principles study of the cubic perovskites $BiMO_3$ (M= Al, Ga, In, and Sc). *Physical Review B*, 75(24), 245209.
- [11] Frederikse, H. P. R., Thurber, W. R., & Hosler, W. R. (1964). Electronic transport in strontium titanate. *Physical Review*, 134(2A), A442.

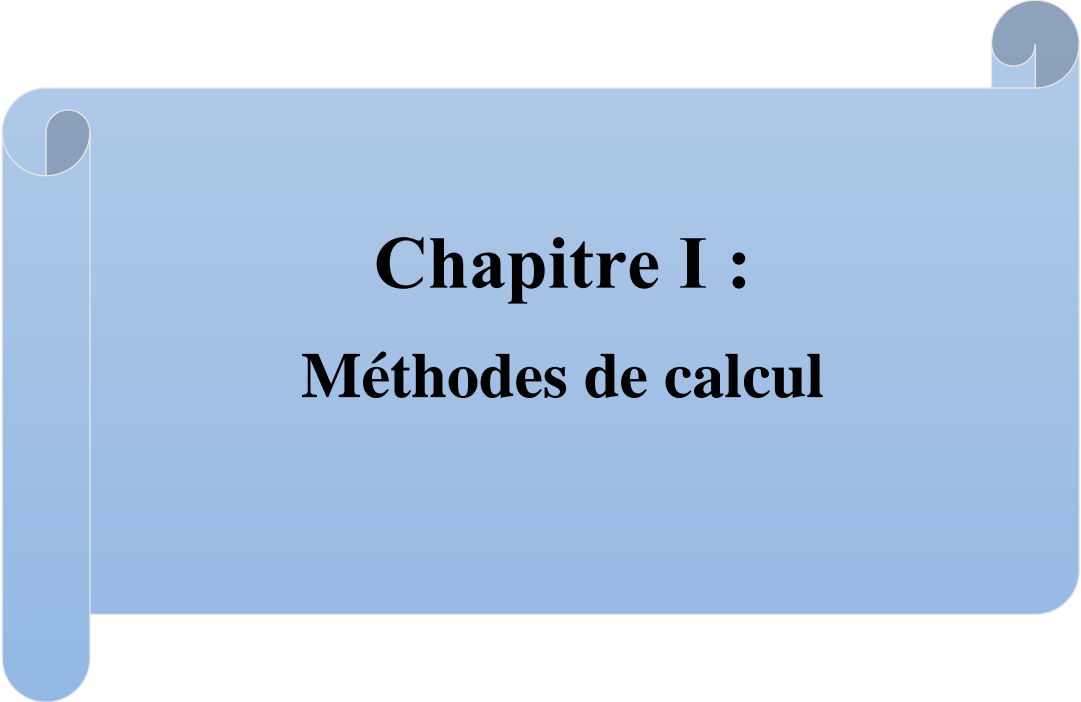
- [12] Koonce, C. S., Cohen, M. L., Schooley, J. F., Hosler, W. R., & Pfeiffer, E. R. (1967). Superconducting transition temperatures of semiconducting SrTiO_3 . *Physical Review*, 163(2), 380.
- [13] Henrich, V. E. (1985). The surfaces of metal oxides. *Reports on Progress in Physics*, 48(11), 1481.
- [14] Mete, E., Shaltaf, R., & Ellialtıođlu, Ő. (2003). Electronic and structural properties of a 4d perovskite: cubic phase of SrZrO_3 . *Physical Review B*, 68(3), 035119.
- [15] Petrović, M., Chellappan, V., & Ramakrishna, S. (2015). Perovskites: solar cells & engineering applications—materials and device developments. *Solar Energy*, 122, 678-699.
- [16] Parrey, K. A., Devi, N., Khenata, R., & Khandy, S. A. (2018). Investigating structure, magneto-electronic, elastic and thermoelectric properties of alkaline earth actinide perovskite oxide (BaBkO_3) from first principle calculations. *Computational Condensed Matter*, 17, e00340
- [17] Khandy, S. A., & Gupta, D. C. (2017). Structural, elastic and magneto-electronic properties of half-metallic BaNpO_3 perovskite. *Materials Chemistry and Physics*, 198, 380-385
- [18] Ali, Z., Ahmad, I., & Reshak, A. H. (2013). GGA+ U studies of the cubic perovskites BaMO_3 (M= Pr, Th and U). *Physica B: Condensed Matter*, 410, 217-221
- [19] Hossain, M. M. (2019). First-principles study on the structural, elastic, electronic and optical properties of LiNbO_3 . *Heliyon*, 5(4), e01436
- [20] Murtaza, G., Ahmad, I., Amin, B., Afaq, A., Maqbool, M., Maqssod, J., ... & Zahid, M. (2011). Investigation of structural and optoelectronic properties of BaThO_3 . *Optical Materials*, 33(3), 553-557
- [21] Dimos, D., & Mueller, C. H. (1998). Perovskite thin films for high-frequency capacitor applications. *Annual Review of Materials Science*, 28(1), 397-419.
- [22] Shaw, T. M., Trolier-McKinstry, S., & McIntyre, P. C. (2000). The properties of ferroelectric films at small dimensions. *Annual Review of Materials Science*, 30(1), 263-298.

- [23] Spinicci, R., Tofanari, A., Delmastro, A., Mazza, D., & Ronchetti, S. (2002). Catalytic properties of stoichiometric and non-stoichiometric LaFeO₃ perovskite for total oxidation of methane. *Materials Chemistry and Physics*, 76(1), 20-25.
- [24] Forni, L., & Rossetti, I. (2002). Catalytic combustion of hydrocarbons over perovskites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 38(1), 29-37.
- [25] Ihringer, J., Maichle, J. K., Prandl, W., Hewat, A. W., & Wroblewski, T. (1991). Crystal structure of the ceramic superconductor BaPb_{0.75}Bi_{0.25}O₃. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 82(2), 171-176.
- [26] Sampathkumar, T. S., Srinivasan, S., Nagarajan, T., & Balachandran, U. (1994). Properties of YBa₂Cu₃O_{7- δ} -BaBiO₃ composite superconductors. *Applied superconductivity*, 2(1), 29-34.
- [27] Balamurugan, K., Kumar, N. H., Ramachandran, B., Rao, M. R., Chelvane, J. A., & Santhosh, P. N. (2009). Magnetic and optical properties of Mn-doped BaSnO₃. *Solid State Communications*, 149(21-22), 884-887
- [28] Cerdà, J. R. M. J., Arbiol, J., Dezanneau, G., Diaz, R., & Morante, J. R. (2002). Perovskite-type BaSnO₃ powders for high temperature gas sensor applications. *Sensors and Actuators B: chemical*, 84(1), 21-25
- [29] Lu, W., Jiang, S., Zhou, D., & Gong, S. (2000). Structural and electrical properties of Ba (Sn, Sb) O₃ electroceramics materials. *Sensors and Actuators A: Physical*, 80(1), 35-37
- [30] Wei, X., & Yao, X. (2007). Preparation, structure and dielectric property of barium stannate titanate ceramics. *Materials Science and Engineering: B*, 137(1-3), 184-188
- [31] Zhang, W. F., Tang, J., & Ye, J. (2006). Photoluminescence and photocatalytic properties of SrSnO₃ perovskite. *Chemical physics letters*, 418(1-3), 174-178.
- [32] Bellal, B., Hadjarab, B., Bouguelia, A., & Trari, M. (2009). Visible light photocatalytic reduction of water using SrSnO₃ sensitized by CuFeO₂. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 45(3), 172-179.
- [33] Al-Dahoudi, N., Bisht, H., Göbbert, C., Krajewski, T., & Aegerter, M. A. (2001). Transparent conducting, anti-static and anti-static-anti-glare coatings on plastic substrates. *Thin Solid Films*, 392(2), 299-304.

Introduction générale

[34] Mizoguchi, H., Eng, H. W., & Woodward, P. M. (2004). Probing the electronic structures of ternary perovskite and pyrochlore oxides containing Sn⁴⁺ or Sb⁵⁺. *Inorganic chemistry*, 43(5), 1667-1680

[35] Moreira, E., Henriques, J. M., Azevedo, D. L., Caetano, E. W. S., Freire, V. N., Fulco, U. L., & Albuquerque, E. L. (2012). Structural and optoelectronic properties, and infrared spectrum of cubic BaSnO₃ from first principles calculations. *Journal of Applied Physics*, 112(4), 043703.



Chapitre I :
Méthodes de calcul

Introduction

Afin de savoir les différentes propriétés physiques des solides, nous devons étudier le système lié au comportement des électrons qui interagissent entre eux et avec les noyaux (interaction noyau-noyau, électron-noyau, électron-électron), cela revient à résoudre l'équation de Schrödinger, mais malheureusement cette équation est mathématiquement difficile à résoudre, c'est pour cette situation difficile que plusieurs approximations ont été faites.

En particulier nous exposerons les bases sur lesquelles repose la DFT, en discutant les différents niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger, cette dernière permet d'utiliser la densité électronique comme variable de base et de déterminer les propriétés physique du solide.

I. 1. Equation de Schrödinger

Afin d'étudier théoriquement les propriétés d'un solide constitué d'un grand nombre de noyaux et d'électrons (M : noyaux et N : électrons) en interaction, il faut résoudre l'équation de Schrödinger mentionnée ci-dessous (éq I. 1) [1]. Donc c'est un point de départ pour toutes les études quantiques du système quantique des cristaux.

$$\mathbf{H} \Psi = \mathbf{E} \Psi \quad \text{I. 1}$$

Avec E étant l'énergie totale du système, Ψ est la fonction d'onde et H est l'Hamiltonien total du système. Ce dernier contient plusieurs termes et peut s'exprimer selon l'expression suivante :

$$\mathbf{H}_{tot} = \mathbf{T}_e + \mathbf{T}_n + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{nn} + \mathbf{V}_{en} \quad \text{I. 2}$$

Avec T_e les énergies cinétiques des électrons, T_n l'énergie cinétique des noyaux et les énergies potentielles représentant les interactions coulombiennes répulsives entre les électrons V_{ee} , entre les noyaux V_{nn} et attractives entre les électrons et les noyaux V_{en} .

Malheureusement, il est impossible de résoudre cette équation en raison du grand nombre de particules impliquées et inconnues (M noyaux plus N électrons), la fonction d'onde comptant $(3N+3M)$ variables[1]. Afin de les simplifier et de faciliter leur résolution, plusieurs approximations ont été développées et dont la première a été établie en 1927 par Max Born et Julius Robert Oppenheimer [2].

I. 2. Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation se base sur le fait que la masse du noyau est trop lourde par rapport à la masse de l'électron, et donc la vitesse des électrons est supérieure à la vitesse du noyau. Pour cette raison, le mouvement des noyaux peut être négligé, c'est-à-dire les noyaux sont considérés comme immobiles par rapport aux électrons. Dans ce sens, l'énergie cinétique des noyaux est nulle ($T_n = 0$) et l'énergie coulombienne (V_{nn}) due à la répulsion entre noyaux devient une constante. Ainsi, les mouvements nucléaire et électronique peut être découplés. Ce concept a permis d'établir un Hamiltonien électronique H_ϵ (éq : I. 3) et une fonction d'onde électronique φ_ϵ .

$$H_\epsilon = T_\epsilon + V_{\epsilon\epsilon} + V_{\epsilon n} \quad I. 3$$

A cause de l'interaction électrons-électrons, cette équation ne peut pas être résolue par la méthode mathématique connue et pour cela d'autres approximations sont introduites comme la méthode de Hartree-Fock.

I. 3. Approximation de Hartree-Fock

L'approximation proposée par Hartree [3] en 1928 consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champs moyen crée par les autres électrons et noyaux. Ainsi cette approximation transforme le problème du grand nombre d'électrons en problème d'un seule électron. Cela permet de réécrire la fonction d'onde électronique de N électrons sous forme d'un produit de fonctions d'ondes mono-électroniques ϕ_i (éq : I. 4).

$$\varphi_\epsilon = \prod_{i=1}^N \phi_i = \phi_1 \cdot \phi_2 \cdot \phi_3 \dots \phi_N \quad I. 4$$

L'hamiltonien $H_{\hat{e}}$ peut alors être écrit comme une somme d'hamiltoniens décrivant un seul électron (mono-électroniques) comme suit (éq : I. 5) :

$$H_{\hat{e}} = \sum_{i=1}^N H_i = H_1 + H_2 + H_3 + \dots + H_N \quad I.5$$

En 1930, Fock [4] a montré que la fonction d'onde de Hartree ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli parce que les électrons ne sont pas indiscernables et la fonction d'onde n'est pas antisymétrique. Le défaut est corrigé en remplaçant le produit de fonctions d'ondes mono-électroniques par un déterminant de *Slater* formé par les fonctions d'ondes mono-électroniques ϕ_i , la fonction d'onde électronique $\varphi_{\hat{e}}$ devient alors :

$$\varphi_{\hat{e}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \dots & \phi_1(\mathbf{r}_n) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_n(\mathbf{r}_1) & \dots & \phi_n(\mathbf{r}_n) \end{bmatrix} \quad I.6$$

Où : $\frac{1}{\sqrt{N!}}$: La constante de normalisation.

Mais malheureusement cette méthode néglige la corrélation électronique qui dépend directement des propriétés physiques du système, elle est largement utilisée en chimie quantique pour étudier les molécules et les atomes, tandis que dans un corps solide, nous utilisons des méthodes modernes, plus précises et efficaces telles que la théorie de la fonction de densité (DFT)[5].

I. 4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité est apparue en 1927 par deux scientifiques Thomas [6] et Fermi [7]. L'idée de cette théorie est d'utiliser la densité électronique comme variable de base à la place de fonction d'onde. La densité électronique ne dépend que de trois variables. Donc la DFT énonce que l'énergie d'un système à plusieurs électrons peut être exprimée à l'aide de la densité électronique.

La DFT a été établie avec l'apparition des théorèmes fondamentaux exacts d'Hohenberg et Kohn [8] en 1964 qui relient l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique, elle est basée sur ces deux théorèmes.

I. 4. 1. Théorème de Hohenberg et Kohn

La théorie de la fonction de densité est basée sur les deux théories proposées par Hohenberg et Kohn [8].

I. 4. 1. 1. Premier théorème

Le premier théorème de Hohenberg-Kohn s'énonce comme suit : « Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$, le potentiel $V_{ext}(\mathbf{r})$ est uniquement déterminé, à une constante additive près, par la densité électronique $\rho_0(\mathbf{r})$ du système dans son état fondamental »[9].

Ce théorème montre qu'il existe une relation univoque entre la densité d'état fondamental et le potentiel externe.

$$E = E[\rho] \quad I.7$$

I. 4. 1. 2. Deuxième théorème

Il existe une fonctionnelle universelle, $E[\rho]$, exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique, $\rho(\mathbf{r})$, valide pour tout potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$. L'énergie qui minimise cette fonctionnelle correspond à l'énergie de l'état fondamental E_0 et la densité correspondante représente la densité de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$ [9].

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad I.8$$

La fonctionnelle d'énergie totale est donnée par :

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d^3r \quad I.9$$

Où $F_{HK}[\rho]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn, elle contient l'énergie cinétique T et l'énergie potentielle due à l'interaction électron-électron $E_{\text{éé}}$:

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{\text{éé}}[\rho] \quad I.10$$

I. 4. 2. Equations de Kohn-Sham

Kohn et Sham [10] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à ramener le système réel de N électrons interagissant à un système fictif (irréelle) à N électrons sans interaction supposées avoir la même densité électronique que le véritable système en interaction.

La fonctionnelle $E(\rho)$ a la forme :

$$E(\rho) = T_S(\rho) + E_H(\rho) + E_{xc}(\rho) + \int \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d^3r \quad I.11$$

Avec :

$T_S(\rho)$ est l'énergie cinétique du système d'électrons non-interagissant, $E_H(\rho)$ est le terme de Hartree, l'interaction Coulombienne classique et $E_{xc}(\rho)$ est l'énergie d'échange et de corrélation, donnée par :

$$E_{xc}(\rho) = [T(\rho) - T_S(\rho)] + [E_{\text{éé}}(\rho) - E_H(\rho)] \quad I.12$$

A ce stade, Kohn et Sham fournissent trois équations :

- La première est l'équation effective d'une particule :

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right\} \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad I.13$$

- La seconde équation représente le potentiel effectif :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad I. 14$$

Avec :

$V_{xc}(\mathbf{r})$: Potentiel d'échange-corrélation.

- La troisième équation représente la densité électronique :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad I. 15$$

Maintenant, il ne reste que la connaissance de l'énergie $E_{xc}[\rho]$ et le potentiel $V_{xc}[\rho]$ d'échange et de corrélation car si ces deux termes sont connus, la résolution des équations de Kohn et Sham devient possible, elle se fait d'une manière itérative, commençant par une densité électronique initiale notée (ρ_i^{in}), nous pouvons obtenir le potentiel ($V_{eff}(\mathbf{r})$), On résout l'équation de Kohn-Sham I. 15, puis on calcule une nouvelle densité notée (ρ_i^{out}), si cette dernière se diffère de (ρ_i^{in}) les deux densités (ρ_i^{in} et ρ_i^{out}) sont mixer et une nouvelle densité (ρ_{i+1}^{in}) est obtenue comme suit[1] :

$$\rho_{i+1}^{in} = \alpha \rho_i^{out} + (1 - \alpha) \rho_i^{in} \quad I. 16$$

Dont, (i) représente l' (i^{ème}) itération, tandis que (α) est un paramètre de mixage. Ceci est répété jusqu'à la convergence, comme il est représenté sur la Figure.I.1.

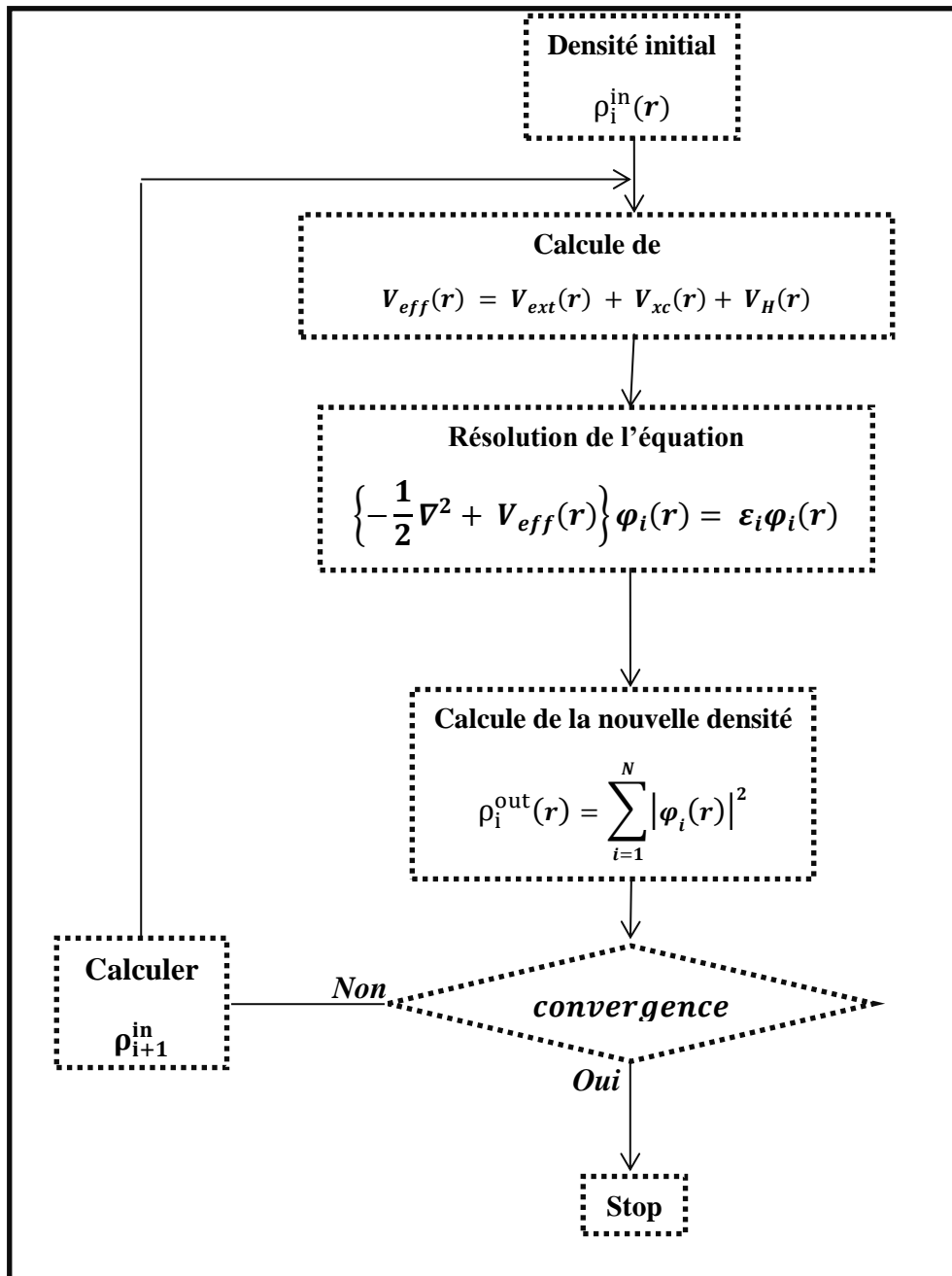


Figure I.1: Organigramme du cycle auto-cohérent [1].

I. 4. 3. La fonctionnelle d'échange et de corrélation

La résolution des équations de Kohn et Sham ne peuvent être résolues qu'en donnant des formes analytiques aux énergies d'échange et de corrélation. Les approximations les plus utilisées sont: l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA)[5].

I. 4. 3. 1. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale connue sous le nom de LDA (Local Density Approximation) est l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange-corrélation.

L'idée de cette approximation consiste à traiter un système inhomogène, comme localement homogène, elle est fondée sur le modèle du gaz uniforme d'électrons, la densité électronique supposée localement uniforme, et varie donc lentement en fonction de la position r . L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad I. 17$$

Où $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz d'électrons homogène de densité $\rho(\mathbf{r})$, elle est la somme de deux énergies : l'énergie de corrélation $\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$, qui peut être calculée avec plusieurs paramétrisations proposées, et l'énergie d'échange $\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$ qui peut être calculée par la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac [11].

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par :

$$V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad I. 18$$

Nous pouvons conclure qu'avec cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation dépend uniquement de la densité électronique locale et que la qualité des résultats de calculs dépend de son uniformité[1].

I. 4. 3. 2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Cette approximation s'est imposée pour améliorer LDA, c'est une méthode non locale, elle prend en compte la variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad I.19$$

$\varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]$: La fonctionnelle d'échange-corrélation dépend de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ et de son gradient $\nabla\rho(\mathbf{r})$. Plusieurs paramétrisations sont faites pour la GGA .

I.4.3.2.1. Approximation WC-GGA

Récemment, Z. Wu et R.E. Cohen (WC) [12] ont proposé une nouvelle approximation GGA de la fonctionnelle d'énergie-échange, qui apporte une amélioration significative au calcul des paramètres structuraux solides.

I. 4. 3. 3. Approche mBJ [1]

Comme il est connu, les approximations LDA et GGA sous-estiment beaucoup l'énergie du Gap surtout pour le cas des semiconducteurs.

Pour améliorer ces résultats obtenus concernant l'énergie de gap, en 2006 Becke et Johnson [13] ont combiné leur propre potentiel d'échange, noté BJ, au potentiel de corrélation de la LDA, donnant naissance à une nouvelle approche nommée BJLDA. En 2007 Tran et Blaha [14] ont étudié une série de matériaux avec l'approche nommée BJLDA, mais les résultats trouvés n'étaient pas convainquant, l'énergie du gap est toujours sous-estimée.

Tran et Blaha, en se basant sur la BJLDA, ont amélioré les résultats prédits d'une façon appréciable en introduisant une modification au potentiel d'échange BJ qui devient mBJ (modified Becke Johnson) et qui est souvent désigné par TB, c'est-à-dire Tran et Blaha. Une grande amélioration des énergies du gap a été observée suite à l'utilisation de la mBJLDA

Le potentiel mBJLDA est de la forme [15]:

$$V_{x,\sigma}^{mBJ}(\mathbf{r}) = c V_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\mathbf{r})}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}} \quad I.20$$

Le terme $V_{x,\sigma}^{\text{BR}}(\mathbf{r})$ représente le potentiel de Becker-Roussel (BR) [16] modélisant le potentiel coulombien créé par les trous d'échange, $\rho_{\sigma}(\mathbf{r})$ est la densité électronique dépendante du spin, $t_{\sigma}(\mathbf{r})$ représente la densité d'énergie cinétique et enfin, nous avons le paramètre c (I. 21):

$$c = \alpha + \left(\beta \frac{1}{V_{\text{cell}}} \int \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})} d^3\mathbf{r} \right)^{1/2} \quad \text{I. 21}$$

α et β sont des paramètres réglables (par défaut, leurs valeurs sont : $\alpha = -0.012$ et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$), tandis que V_{cell} est le volume de la cellule unitaire.

I. 5. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

Il existe différentes méthodes de calculs de la structure électronique pour résoudre les équations de la DFT. Ces méthodes diffèrent par la forme du potentiel utilisé et par les fonction d'onde prises comme base. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des méthodes plus précises, ce qui est une amélioration de la méthode APW développée par Slater [17]. Donc nous abordons d'abord la méthode APW.

I. 5.1. Méthode des ondes planes augmentées APW

En 1937, J.C. Slater [17] a développé une nouvelle méthode dans le but de trouver les solutions d'équation de Schrödinger qui sont équivalentes maintenant aux équations de *Kohn-Sham*, la méthode des ondes planes augmentées, notée *APW (Augmented Plane Wave)* dans laquelle il a introduit l'approximation muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. Dans cette approximation, la cellule unitaire est divisée en deux régions. Alors, le principe de cette méthode est de traiter l'espace comme étant composé de deux régions comme la montre la Figure I.2.

Région 1 : Des sphères Muffin-Tin (notés sphères MT) de rayon R_{α} qui ne chevauchent pas, centrées sur les sites atomiques, à l'intérieur desquelles le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales.

Région 2 : Une région interstitielle, représentant l'espace inoccupé par les sphères Muffin-Tin. Dans cette région le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes.

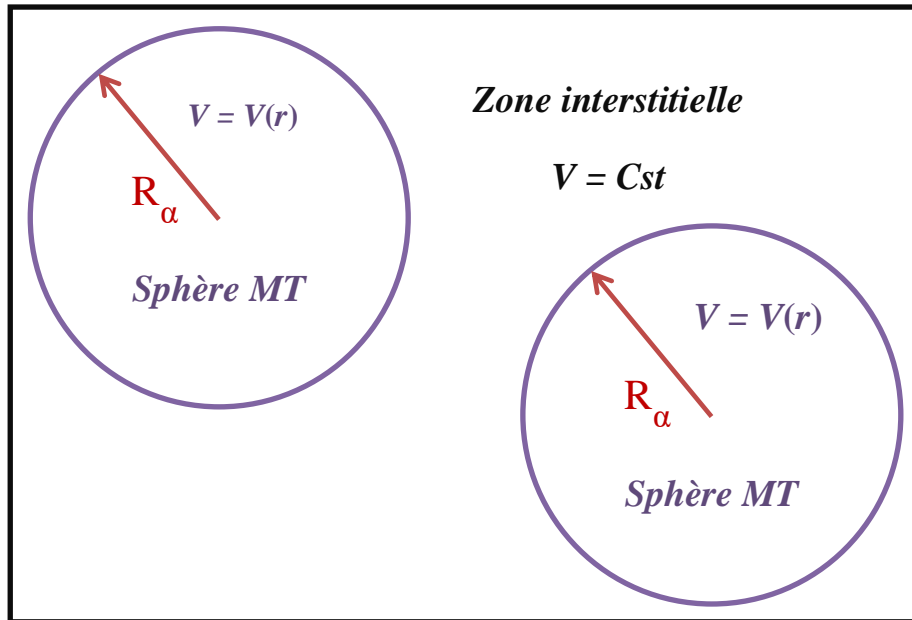


Figure I.2: Division de l'espace en deux régions : région des sphères MT et région interstitielle[1]

Le potentiel est défini comme suit :

$$V(r) = \begin{cases} V(r) & r > R_\alpha \\ \text{Constant} & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{I.22}$$

$V(r)$: Représente le potentiel Muffin-Tin.

Les fonctions de base sont définies comme suit :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{I.23}$$

Avec :

Ω : Le volume de la cellule élémentaire.

C_G et A_{lm} : Les coefficients du développement.

$Y_{lm}(r)$: Les harmoniques sphériques.

G : Le vecteur du réseau réciproque.

K : Le vecteur d'onde dans la zone irréductible de Brillouin.

La fonction $U_l(r)$ est la solution radiale de l'équation :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r, E_l) = 0 \quad I.24$$

Afin d'assurer la continuité de la fonction $\varphi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes dans les régions interstitielles . Après calculs algébriques on obtient :

$$A_{lm} = \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \frac{\pi i^l}{U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K+G|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad I.25$$

j_l : La fonction de Bessel.

L'origine est prise au centre de la sphère et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir des coefficients C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW.

Dans la méthode APW, un groupe de difficultés est apparu, notamment dans les fonctions $U_l(r, E_l)$, car dans ce cas les coefficients A_{lm} diminuent, les valeurs de $U_l(r, E_l)$ sont nulles à la surface de la sphère MT, et donc les fonctions radiales sont séparées de l'onde plane fonctionne dans la région interstitielle 'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Donc, afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [18] et par Andersen [19], et représentées dans la méthode LAPW.

I. 5. 2. Méthode LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) (Linearized augmented plane wave), les fonctions de bases à l'intérieur des sphères sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r, E_l)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $U_l^*(r)$, multipliées par les harmoniques sphériques $Y_{lm}(r)$. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW, la dérivée de U_l par rapport à l'énergie doit satisfaire la condition ci-dessous :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l^*(r, E_l) = r U_l(r, E_l) \quad I.26$$

$$U_l^* = \frac{\partial U_l}{\partial E_l} \quad I.27$$

Dans le cas non relativiste ces fonctions radiales U_l et U_l^* assurent à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur les fonctions d'onde ainsi augmentées, deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U_l^*(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad I.28$$

Dans la méthode LAPW, les fonctions sont des ondes planes seulement dans la région interstitielle comme dans la méthode APW, tandis que dans les sphères MT, les fonctions de

base dépendent non seulement du U_l mais aussi de U_l^* . Il est très clair que la méthode LAPW est donc plus flexible que la méthode APW. Dans les sphères MT, les coefficients B_{lm} sont de même nature que A_{lm} .

Lorsque E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire est utilisée pour mieux représenter la fonction radiale $U_l(r)$:

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)U_l'(E, r) + \mathbf{0}((E - E_l)^2) \quad I.29$$

Notons que, par rapport à la méthode APW, les erreurs sur les fonctions d'onde et sur l'énergie de bande sont respectivement de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et $(E - E_l)^4$.

Alors, la méthode FP-LAPW assure la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère M.T.

I. 6. Code Wien2k

Le code WIEN2k est un programme de calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), Ce code de calcul numérique est basé sur le langage de programmation « fortran » et fonctionne sous le système d'exploitation UNIX, basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode (FP-LAPW). Il a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz[15]. le calcul se fait en deux étapes, elles sont montrées dans la Figure (I.3)

I. 6.1. L'initialisation :

A l'initialisation, la première étape consiste à créer un fichier d'entrée case.struct. Ce fichier contient tous les détails de la structure, tel que le type de réseau, le groupe d'espace, les paramètres de réseau et les positions des atomes dans la cellule. Après avoir généré le fichier case. struct, vous pouvez effectuer l'initialisation à l'aide de la commande de ligne init_lapw, qui implique l'exécution d'une série de petits programmes auxiliaires qui généreront des entrées dans les programmes principaux. Les programmes nécessaires sont :

NN : Enumère les distances entre les plus proches voisins et aide à déterminer la valeur du rayon atomique de la sphère. En outre, il vérifie si les sphères se chevauchent.

LSTART : Ce programme génère la densité atomique et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme les états du cœur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY : Génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEM : Génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART : Génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

1. 6.2. Calcul auto-cohérent :

Lorsque les étapes d'initialisation sont terminées. Le cycle SCF est lancé et répété jusqu'à ce que la convergence soit vérifiée. Ce cycle passe par les étapes principales suivantes [20] :

LAPW0 : calcule le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : calcule les valeurs propres de valence et de semi-cœur et vecteurs propres à tous les points k demandés.

LAPW2 : calcule la densité électronique de valence

LCORE : calcule les valeurs propres du cœur et sa densité

MIXER : Mélange les densités d'entrée et de sortie.

Après la convergence du cycle SCF, plusieurs propriétés peuvent être déterminées, parmi lesquelles : la structure de bandes, la densité d'états, la densité de charge et les propriétés optiques...etc

L'utilisation des différents programmes du Wien2k sont présentés dans l'organigramme suivant (Figure I. 3).

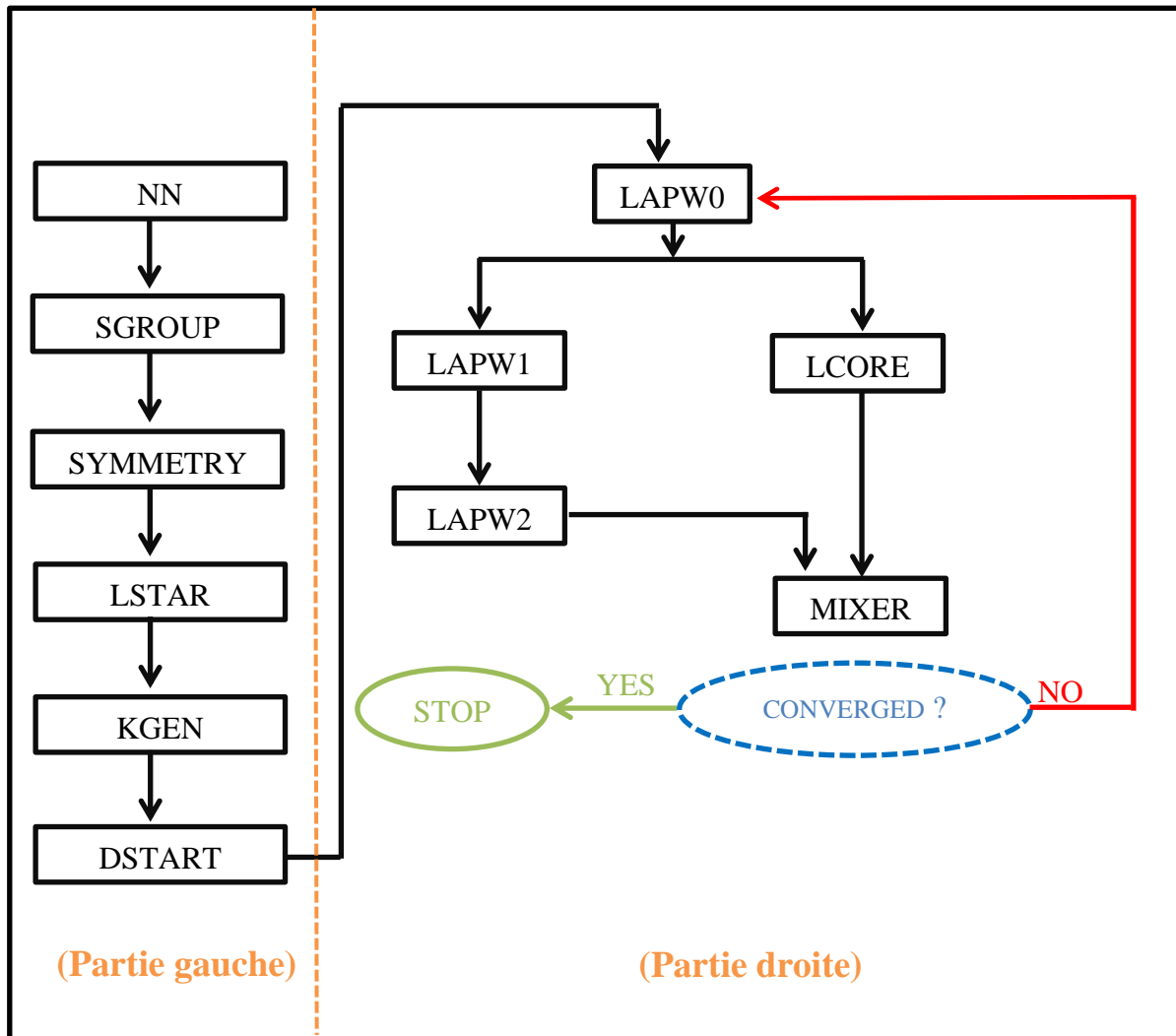


Figure I.3: Organigramme des programmes du code Wien2k[1].

Références

- [1] Mohammed Hadi GOUS(2018), Calcul des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués à base de MgS et des alliages demiheuslerdemi-métalliques CoVTe et RuVTe. , Thèse de doctorat, Université8 mai 1945 , Guelma.
- [2] Born, M., & Oppenheimer, R. (1927). Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20), 457-484.
- [3] Hartree, D. R. (1928, January). The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* (Vol. 24, No. 1, pp. 89-110). Cambridge University Press.
- [4]Fock, V. (1930). Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61(1), 126-148.
- [5] MEZIANI, A. (2012). *Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés fluoro-pérovskites CsCdF3 et KZnF3* (Doctoral dissertation, thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar. Annaba).
- [6] Thomas, L. H. (1927, January). The calculation of atomic fields. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* (Vol. 23, No. 5, pp. 542-548). Cambridge University Press.
- [7] Fermi, E. (1928). Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Zeitschrift für Physik*, 48(1-2), 73-79.
- [8] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.

- [9] Abdelkader, B. O. U. D. A. L. I. (2011). *Etude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des pérovskites cubiques LaAlO₃ et XTiO₃ (X= Ca, Sr, Pb)* (Doctoral dissertation, Thèse de doctorat, Université d'Oran).
- [10] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.
- [11] Dirac, P. A. (1930, July). Note on exchange phenomena in the Thomas atom. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* (Vol. 26, No. 3, pp. 376-385). Cambridge University Press.
- [12] Wu, Z., & Cohen, R. E. (2006). More accurate generalized gradient approximation for solids. *Physical Review B*, 73(23), 235116.
- [13] Becke, A. D., & Johnson, E. R. (2006). A simple effective potential for exchange.
- [14] Tran, F., Blaha, P., & Schwarz, K. (2007). Band gap calculations with Becke–Johnson exchange potential. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(19), 196208.
- [15] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K. H., Kvasnicka, D., & Luitz, J. (2014). WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties User's Guide, WIEN2k 14.2.
- [16] Becke, A. D., & Roussel, M. R. (1989). Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model. *Physical Review A*, 39(8), 3761.
- [17] Slater, J. C. (1937). Wave functions in a periodic potential. *Physical Review*, 51(10), 846.
- [18] Azar, S. M., Hamad, B. A., & Khalifeh, J. M. (2012). Structural, electronic and magnetic properties of Fe_{3-x}MnxZ (Z= Al, Ge, Sb) Heusler alloys. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 324(10), 1776-1785.

[19] Andersen, O. K. (1975). Linear methods in band theory. *Physical Review B*, 12(8), 3060.

[20] Blaha, P., Schwarz, K., Tran, F., Laskowski, R., Madsen, G. K., & Marks, L. D. (2020). WIEN2k: An APW+ lo program for calculating the properties of solids. *The Journal of Chemical Physics*, 152(7), 074101.



Chapitre II :
Résultats et discussions

II.1. Introduction

L'objectif de notre travail est d'étudier les propriétés structurales, élastiques et électroniques des CaSnO_3 , SrSnO_3 et BaSnO_3 , ces dernières appartiennent à la famille des pérovskites et se cristallisent dans une structure cubique. Dans ce chapitre nous parlons d'abord des paramètres et des approximations que nous avons utilisé, puis nous discutons les résultats que nous avons trouvé et nous les comparons avec ceux disponibles dans la littérature.

II.2. Détails de calcul

Nous avons calculé les propriétés structurales, élastiques et électroniques des pérovskites cubiques CaSnO_3 , SrSnO_3 et BaSnO_3 à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées avec potentiel complet (FP-LAPW) implémentée dans le code wien2k [1], dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

L'approximation du gradient généralisé WC-GGA [2] est utilisé pour le calcul des propriétés structurales et élastiques, tandis que TB-mBJ-LDA [3] est utilisée pour le calcul des propriétés électroniques, puisque cette dernière donne des résultats très proches de ceux mesurés expérimentalement [3].

Dans cette méthode FP-LAPW, l'espace est divisé en deux régions : une région composée de sphères (Muffin-tin sphères) de rayon R_{MT} qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome, dans lequel les solutions radiales de l'équation de Schrödinger et leurs dérivées sont utilisées comme fonctions de base, et une région interstitielle située entre les sphères, dans lequel l'ensemble de base est constitué d'ondes planes. Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés en harmoniques sphériques autour des sites atomiques et en série de Fourier dans la région interstitielle.

Les paramètres G_{max} , l_{max} et $R_{\text{mt}} \cdot k_{\text{max}}$ sont prises égales à 14, 10 et 8 respectivement.

Nous avons utilisé pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin une grille $[12 \times 12 \times 12]$ avec 56 points spéciaux, correspondant à 2000 points dans la zone de Brillouin.

II.3. Structure cristalline

Les composés CaSnO_3 , SrSnO_3 et BaSnO_3 appartiennent à la famille des pérovskites, de formule générale ABO_3 et de formule particulière ASnO_3 . Ils ont une structure cubique idéale avec le groupe d'espace Pm-3m (N^0 221), les cations A sont entourés par 12 anions tandis que les cations B sont entourés par 6 anions. Les anions O^{2-} sont entourés par 2 cations B et 4 cations A.

L'atome A (Ca, Sr et Ba) est choisi comme origine, Sn se trouve au centre du cube et les atomes d'oxygène occupent les centres des faces du cube comme suit :

A (0, 0, 0)

Sn (1/2, 1/2, 1/2)

O (0.5, 0.5, 0)

O (0.5, 0, 0.5)

O (0, 0.5, 0.5).

Les structures cristallines des pérovskites CaSnO_3 , SrSnO_3 et BaSnO_3 sont représentés dans la figure II.1 :

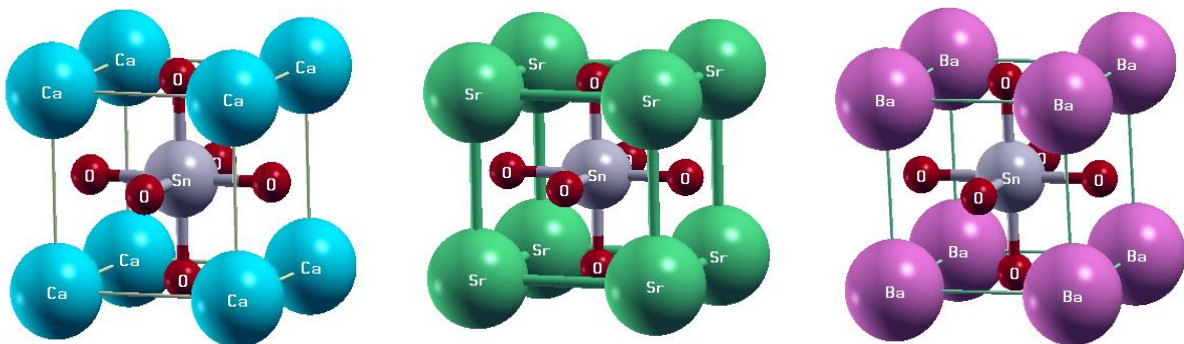


Figure II.1: Les structures cristallines des CaSnO_3 , SrSnO_3 et BaSnO_3 .

Nous avons calculé le facteur de tolérance de CaSnO_3 , SrSnO_3 et BaSnO_3 par l'expression suivante :

$$\tau = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

Où les rayons ioniques sont [4]:

$$r_{\text{Ca}}=1.34 \text{ \AA}$$

$$r_{\text{Sr}}=1.44 \text{ \AA}$$

$$r_{\text{Ba}}=1.61 \text{ \AA}$$

$$r_{\text{Sn}}=0.69 \text{ \AA}$$

$$r_{\text{O}}=1.35 \text{ \AA}$$

Les valeurs du facteur de tolérance τ de CaSnO_3 , SrSnO_3 et BaSnO_3 sont regroupées dans le Tableau II.1.

Tableau II.1 : Facteurs de tolérance des CaSnO_3 , SrSnO_3 et BaSnO_3

Composé	Facteur de tolérance τ
CaSnO_3	0.93
SrSnO_3	0.97
BaSnO_3	1.02

D'après le tableau II.1, on remarque que les valeurs du facteur de tolérance appartiennent à l'intervalle [0,9 - 1], donc la structure de ces pérovskites est cubique idéale.

II.4. Propriétés structurales

Afin de déterminer les propriétés structurales tel que le paramètre du réseau (a), le module de compressibilité (B) et sa dérivée par rapport à la pression (B') de nos matériaux, nous avons calculé l'énergie totale pour différents volumes, puis nous avons interpolé ces énergies en utilisant l'équation d'états de Birch-Murnaghan suivante [5] :

$$E(V) = E_0 + \frac{9B_0V_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B' + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad \text{II.1}$$

Où E_0 , V_0 , B_0 et B' sont respectivement l'énergie totale, le volume, le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression.

Le module de compressibilité est déterminé par la relation suivante:

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad \text{II.2}$$

Le paramètre de réseau d'une pérovskite cubique peut être prédit analytiquement à l'aide de la relation suivante [6] :

$$a = 1.8836(r_B + r_X) + 1.4898[(r_A + r_X)/\sqrt{2}(r_B + r_X)] - 1.2062 \quad \text{II.3}$$

Où r_A , r_B et r_X sont les rayons ioniques de A, B et X_3 ($X = O, F, Cl, Br$ et I) respectivement.

Les figures II.2, II.3 et II.4 représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les pérovskites cubique CaSnO_3 , SrSnO_3 et BaSnO_3 respectivement.

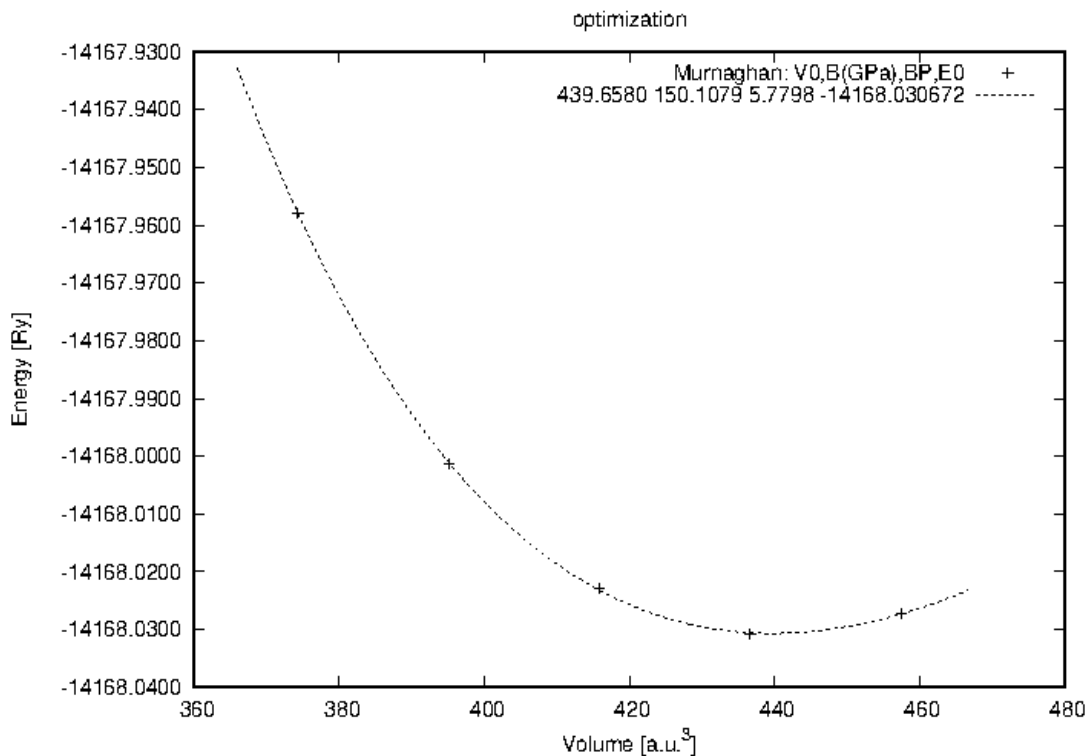


Figure II.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de CaSnO_3 .

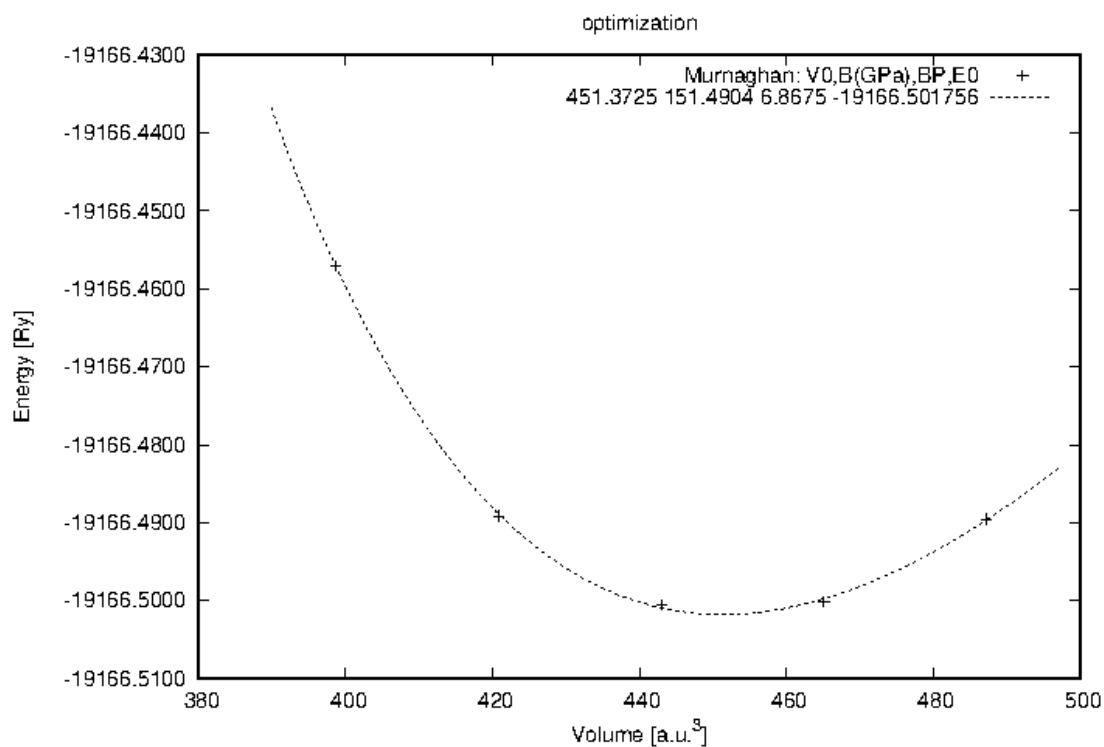


Figure II.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de SrSnO₃.

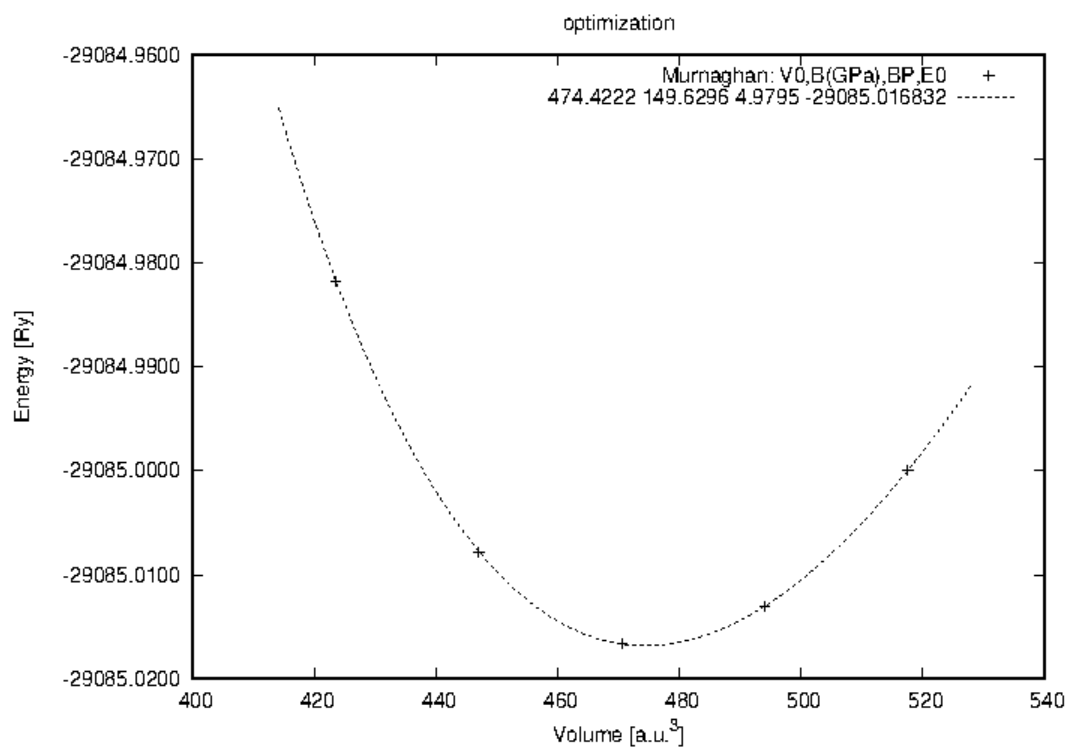


Figure II.4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de BaSnO₃.

Les résultats obtenus du paramètre de réseau (a), du module de compressibilité (B) et de sa dérivée (B') des pérovskites cubiques CaSnO_3 , SrSnO_3 et BaSnO_3 sont regroupés dans le tableau II.2 .

On constate que les valeurs calculées du paramètre du réseau (a) des trois composés CaSnO_3 , SrSnO_3 et BaSnO_3 sont en bon accord avec les valeurs expérimentales rapportées dans les références [8], [6] et [13] respectivement.

Nos valeurs sont plus proches à celles mesurées expérimentalement et sont mieux que les autres résultats calculés par d'autres groupes [7], [9 ,10] et [11,9,12] pour les pérovskites CaSnO_3 , SrSnO_3 et BaSnO_3 respectivement.

Il apparait clairement que l'approximation GGA surestime le paramètre de réseau (a) par rapport à la valeur expérimentale de 1.9 % pour le composé CaSnO_3 , 0.61 % pour le composé SrSnO_3 et 0.26 % pour le composé BaSnO_3 .

Les paramètres du réseau (a) calculés analytiquement sont surestimés par rapport aux valeurs expérimentales de 1.79 %, 1.16% et 0.97% pour CaSnO_3 , SrSnO_3 et BaSnO_3 respectivement.

Nos valeurs calculées du module de compressibilité de SrSnO_3 et BaSnO_3 sont proches des valeurs calculées par d'autres groupes [9,10] et [11,9,12] respectivement, tandis que pour CaSnO_3 notre résultat est très supérieure à celui calculé par [7]. La valeur du module de compressibilité (B) de BaSnO_3 est en accord avec la valeur mesuré expérimentalement [13]. Pour les deux composés CaSnO_3 et de SrSnO_3 il n'y a pas des résultats expérimentaux du module de compressibilité.

Enfin, nos résultats montrent que CaSnO_3 , SrSnO_3 et BaSnO_3 ont des paramètres de réseaux peu différents, la valeur du paramètre de réseau croissant dans l'ordre suivant : CaSnO_3 , SrSnO_3 et BaSnO_3 , tandis que le degré de module de compressibilité pour ces composés augmentent dans l'ordre suivant : BaSnO_3 , SrSnO_3 , CaSnO_3 .

Tableau II.2 : Paramètre du réseau (a), module de compressibilité (B) et sa dérivée (B') des pérovskites CaSnO_3 , SrSnO_3 et BaSnO_3 .

CaSnO ₃			
Paramètre	a(Å)	B(GPa)	B'
Nos calculs	4.0235 (WC-GGA) 4.021 (analytique)	157.3321	5.2213
Autre calculs	4.15 [7]	97.2 [7]	6.7 [7]
Expérimental	3.95 [8]	-	-
SrSnO ₃			
Nos calculs	4.059(WC-GGA) 4.081 (analytique)	153.5649	7.1401
Autre calculs	4.06 [9] 4.1109 [10]	158.42 [9] 164.07 [10]	
Expérimental	4.034[6]	-	-
BaSnO ₃			
Nos calculs	4.1271 (WC-GGA) 4.156 (analytique)	150.4017	5.0531
Autre calculs	4.1916 [11] 4.13 [9] 4.157 [12]	144.0 [11] 160.85 [9] 146[12]	4.55 [11] 3.8 [12]
Expérimental	4.116 [13]	145.8 [13]	-

II.5. Propriétés élastiques

L'étude des propriétés élastiques des solides joue un rôle important dans la compréhension des informations précieuses sur la stabilité structurale, les caractéristiques de liaison et la dureté.

Le comportement élastique d'un monocristal cubique se caractérise complètement par trois constantes élastiques indépendantes nommées C_{11} , C_{12} et C_{44} [14], puisque ces dernières sont utilisées pour calculer les propriétés mécaniques des solides.

Dans notre étude, nous avons calculé les constantes élastiques à partir de l'énergie totale selon la méthode développée par Thomas CHARPIN et implémentée dans le code WIEN2k [1].

Nous avons reporté nos valeurs calculées des constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) obtenues par l'approximation WC-GGA des pérovskites CaSnO_3 , SrSnO_3 et BaSnO_3 ainsi que d'autres valeurs théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature dans le tableau II.3 .

D'après le tableau II.3, on remarque que les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} que nous avons obtenu pour les pérovskites SrSnO_3 et BaSnO_3 en utilisant l'approximation WC-GGA sont en bon accord avec les valeurs théoriques rapportées dans les références [9 ,10] et [11,9] respectivement. Par contre, nos valeurs (C_{11} et C_{44}) pour le CaSnO_3 sont différentes à ceux de [7,15], sauf C_{12} , qui leur est proche.

Malheureusement, nous ne disposons d'aucune valeur expérimentale des constantes élastiques C_{ij} pour faire une comparaison avec notre présent calcul.

On remarque aussi que la valeur de C_{11} est très grande par rapport aux valeurs de C_{12} et C_{44} pour tous les composés.

Tableau II.3 : Constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} des pérovskites CaSnO_3 , SrSnO_3 et BaSnO_3 .

CaSnO_3			
Paramètre	C_{11}	C_{12}	C_{44}
Nos calculs	357.969035	62.829718	103.623473
Autre calculs	266 [7]	63.9 [7]	58.8 [7]
	409.9698 ^{LDA} [15]	89.40565 ^{LDA} [15]	79.937 ^{LDA} [15]
Expérimental	-	-	-
SrSnO_3			
Nos calculs	303.930926	81.064823	65.930603
Autre calculs	260.85 [9] 331.74 [10]	98.0 [9] 80.23 [10]	84.79 [9] 95.69 [10]
Expérimental	-	-	-
BaSnO_3			
Nos calculs	283.870222	86.716865	82.006119
Autre calculs	285.2 [11]	68.5 [11]	84.3 [11]
	299.36 [9]	91.60 [9]	95.10 [9]
Expérimental	-	-	-

II.5.1. Stabilité mécanique

La stabilité mécanique a été originellement proposée par Born et Huang [16]. Dans un système cubique la stabilité mécanique exige que les trois constantes indépendantes obéissent aux conditions de Born suivante [14] :

$$C_{11} - C_{12} > 0 ; \quad \text{II.4}$$

$$C_{11} + 2C_{12} > 0 ; \quad \text{II.5}$$

$$C_{44} > 0 \quad \text{II.6}$$

Le module de compressibilité B doit également satisfaire un critère : $C_{12} < B < C_{11}$.

Il est calculé par l'expression suivante [17] :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad \text{II.7}$$

D'après les résultats que nous avons obtenus, les conditions sont vérifiées, donc les pérovskites CaSnO_3 , SrSnO_3 et BaSnO_3 sont mécaniquement stables.

A partir des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} pour un système cubique, on peut calculer les grandeurs suivantes : Le facteur d'anisotropie A , le module de cisaillement G , le module de Young E et le coefficient de Poisson σ , selon les expressions suivantes [17,18] :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad \text{II. 8}$$

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad \text{II. 9}$$

$$E = \frac{9BG}{(3B + G)} \quad \text{II. 10}$$

$$\sigma = \frac{3B - 2G}{2(2B + G)} \quad \text{II. 11}$$

G_V est le module de cisaillement de Voigt correspondant à la limite supérieure des valeurs de G , tandis que G_R est le module de cisaillement de Reuss correspondant à la limite inférieure des valeurs de G [19], ils peuvent être calculés par les expressions :

$$\left. \begin{aligned} G_V &= \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \\ G_R &= \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \end{aligned} \right\} \text{II. 12}$$

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau II.4 :

Tableau II.4 : Module de compressibilité B (GPa), de cisaillement G (GPa) et de Young E (GPa), Facteur d'anisotropie (A), coefficient de poisson σ et le rapport B/G des pérovskites CaSnO_3 , SrSnO_3 et BaSnO_3 .

CaSnO ₃						
Paramètre	A	G (GPa)	E (GPa)	σ	B (GPa)	B/G
Nos calculs	0.70	119.41	287.296	0.202	161.21	1.35
Autre calculs	0.58 [7]	73.2 [7]	185.1 [7]	0.26 [7]	131.3 [7]	-
Expérimental	-	-	-	-	-	-
SrSnO ₃						
Nos calculs	0.59	81.46	208.02	0.276	155.35	1.91
Autre calculs	1.041[9]	83.53 [9]	211.83 [9]	0.268[9]	152.38 [9]	1.825 [9]
Expérimental	-	-	-	-	-	-
BaSnO ₃						
Nos calculs	0.83	88.27	221.967	0.25	152.44	1.73
Autre calculs	0.915[9]	93.2 [11] 98.51 [9]	229.1 [11] 245.45 [9]	0.229[11] 0.245[9]	160.85 [9]	1.632 [9]
Expérimental	-	99.9 [13]	244 [13]	-	-	-

II.5.2. Module de compressibilités B

Le module de compressibilité est une propriété mécanique très importante des matériaux solides, il représente la résistance du matériau à la compression isotrope.

D'après le tableau II.4, on remarque que les valeurs du module de compressibilité (B) calculées à partir des constantes élastiques sont en accord avec celles obtenues par la minimisation de l'énergie totale (l'optimisation structurale) (tableau II.2). B diminue dans la séquence suivante $B_{\text{CaSnO}_3} > B_{\text{SrSnO}_3} > B_{\text{BaSnO}_3}$, donc on constate que la pérovskite BaSnO_3 est la plus compressible, puisqu'elle présente le plus petit B .

II.5.3. Facteur d'anisotropie A

L'anisotropie est la propriété d'une grandeur physique d'être dépendante de la direction, elle est exprimée par un facteur dit facteur d'anisotropie défini par Zener [18]. Par conséquent, la connaissance de ce facteur est d'une grande importance.

Si, $A = 1$ le cristal est isotrope, si $A \neq 1$ le cristal est anisotrope.

D'après le tableau II.4, les valeurs de ce facteur A pour les pérovskites CaSnO_3 , SrSnO_3 et BaSnO_3 sont différentes de 1 respectivement, donc toutes les pérovskites de notre étude sont anisotropes avec un degré d'anisotropie croissant dans l'ordre suivant : SrSnO_3 , CaSnO_3 , BaSnO_3 .

II.5.4. Module de cisaillement G

Le module de cisaillement mesure la résistance au changement de forme des matériaux [20]. Autrement dit, il représente la résistance à la déformation plastique [19].

Selon les valeurs calculées du module de cisaillement G mentionnées dans le tableau II.4 pour les pérovskites CaSnO_3 , SrSnO_3 et BaSnO_3 sont en accord avec les valeurs théoriques rapportées dans les références [7], [9] et [11,9] respectivement.

II.5.5. Module de Young E

Le module de Young (E) est un bon indicateur de la rigidité du matériau [19]. Lorsqu'il est plus élevé pour un matériau donné, ce dernier est plus rigide.

D'après les valeurs calculées du module de Young (E) les pérovskites CaSnO_3 , SrSnO_3 et BaSnO_3 sont rigides.

Ces valeurs sont en accord avec les valeurs théoriques reportées dans les références [9] et [11,9] pour les pérovskites SrSnO_3 et BaSnO_3 respectivement. Mais pour CaSnO_3 , elles sont peu différentes avec les valeurs théoriques reportées dans la référence [7].

Selon les valeurs du module de Young E regroupées dans le tableau II.4, la pérovskite CaSnO_3 est la plus rigide puisqu'elle présente un module de Young élevé par rapport aux autres pérovskites étudiées.

En comparant les valeurs du module de Young et le module de cisaillement que nous avons obtenu avec l'expérimental [13], pour BaSnO_3 nous trouvons que nos résultats sont bons et sont plus proches aux résultats expérimentaux.

Quant aux pérovskites CaSnO_3 et SrSnO_3 , il n'y a pas de résultats expérimentaux pour qu'on puisse faire une comparaison avec nos résultats.

II.5.6. Coefficient de Poisson σ

Selon la règle de Frantsevich [21], le coefficient de Poisson (σ) permet de vérifier la nature du comportement ductile ou fragile d'un matériau [22].

Le matériau est fragile si $\sigma < 0,26$ et il est ductile si $\sigma > 0,26$.

Nos valeurs calculées de σ sont en accord avec les valeurs théoriques rapportées dans les références [7], [9] et [11,9].

D'après ces valeurs du coefficient de Poisson σ , les pérovskites de l'étude CaSnO_3 et BaSnO_3 sont fragiles et la pérovskite SrSnO_3 est ductile.

On peut aussi vérifier la ductilité ou la fragilité de ces matériaux à partir du rapport (B/G), donné par Pugh [22,23].

Le critère de Pugh désigne un matériau comme ductile si $B/G > 1,75$ et il est fragile si $B/G < 1,75$ [22].

D'après le tableau II.4, Les valeurs du rapport de Pugh (B/G) confirme aussi ce que nous avons trouvé plutôt, on remarque que seulement SrSnO_3 présente un rapport de Pugh supérieur à la valeur critique 1.75, tandis que les autres présentent un rapport de Pugh inférieurs à la valeur critique 1.75. Par conséquent, on peut classer les matériaux CaSnO_3 , BaSnO_3 comme étant des matériaux fragiles et SrSnO_3 comme un matériau ductile.

Pour les deux pérovskites SrSnO_3 et BaSnO_3 les valeurs trouvées sont en bon accord avec les valeurs théoriques citées dans la référence [9].

A partir de ces résultats, nous pouvons conclure que le degré de fragilité est décroissant dans l'ordre suivant : CaSnO_3 , BaSnO_3 , SrSnO_3 . Donc le CaSnO_3 est le matériau le plus fragile.

II.6. Propriétés électroniques

L'étude des propriétés électroniques des composés permet de déterminer la nature du composé, qu'il soit isolant, conducteur ou semi-conducteur, ainsi que d'identifier les bandes dominantes proches du niveau de Fermi, leur énergie, ...etc.

Dans notre travail, nous nous sommes essentiellement consacrés à l'étude de deux propriétés électroniques importantes : les structures de bandes d'énergie et les densités d'états électroniques de CaSnO_3 , SrSnO_3 et BaSnO_3 .

II.6.1. Structures de bandes électroniques

Les matériaux solides sont classés selon leurs comportements électroniques en trois groupes : conducteurs, isolants et semi-conducteurs. Cette classification était basée sur la structure de bande du matériau et sur la valeur de la bande interdite, appelée le gap et notée E_g , qui sépare la bande de conduction de la bande de valence. Autrement dit, c'est la différence d'énergie entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence, qui est l'un des aspects les plus utiles de la structure de bande, car elle influe fortement sur les propriétés électriques et optiques du matériau [20].

Il y a un chevauchement entre la bande de valence des conducteurs et la bande de conduction, il n'y a donc pas de gap. Alors que pour les matériaux isolants, le gap est grand (supérieur à 4 eV) [24]. Quant aux semi-conducteurs, ils sont caractérisés par un gap relativement petit dont la valeur est comprise entre 4 eV et 0.15 eV [24].

Dans les semi-conducteurs on peut distinguer deux types de gap :

Gap direct : Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au même point (sont situés au même vecteur d'onde \vec{k} ($\overline{\Delta K} = 0$)) dans la zone de Brillouin (ZB).

Gap indirect : Le minimum de la bande conduction est situé à une distance ($\overline{\Delta K} \neq 0$) du maximum de la bande de valence (sont situés aux vecteurs d'onde différents) dans la zone de Brillouin (ZB).

Nous avons calculé les structures de bandes des composés CaSnO_3 , SrSnO_3 et BaSnO_3 avec l'approximation WC-GGA et TB-mBJ et elles sont représentées sur les figures II.5, II.6 et II.7.

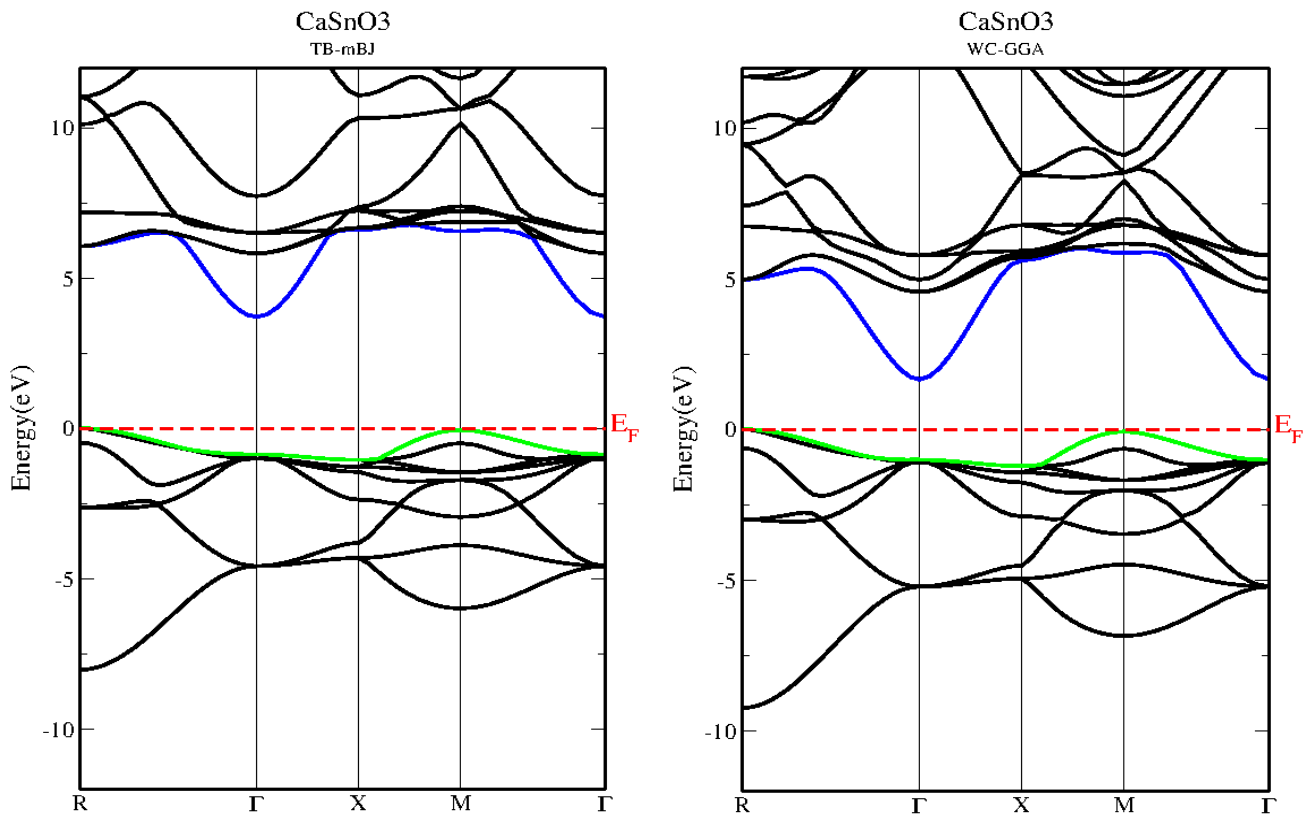


Figure II.5 : Structure de bande de CaSnO_3 obtenue par WC-GGA et TB-mBJ.

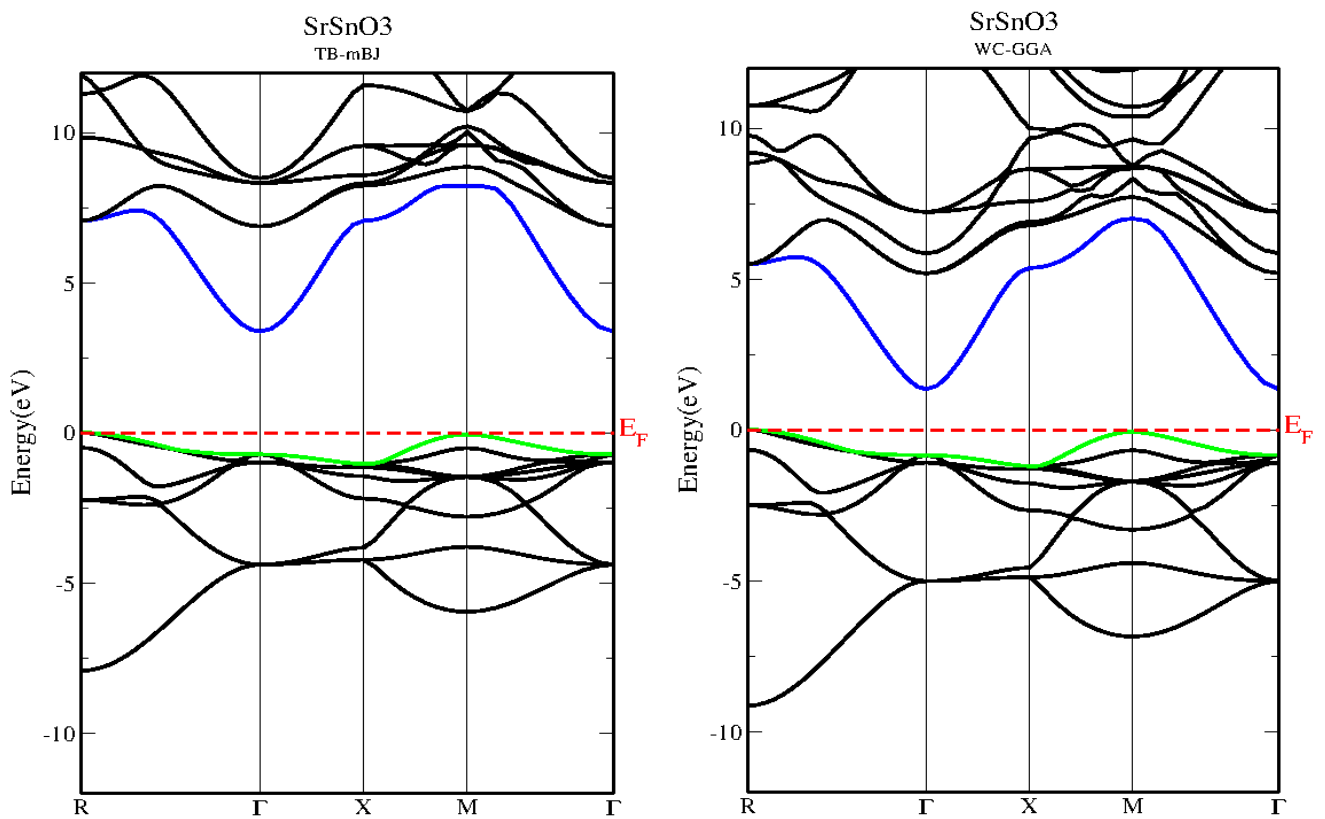


Figure II.6 : Structure de bande de SrSnO_3 obtenue par WC-GGA et TB-mBJ.

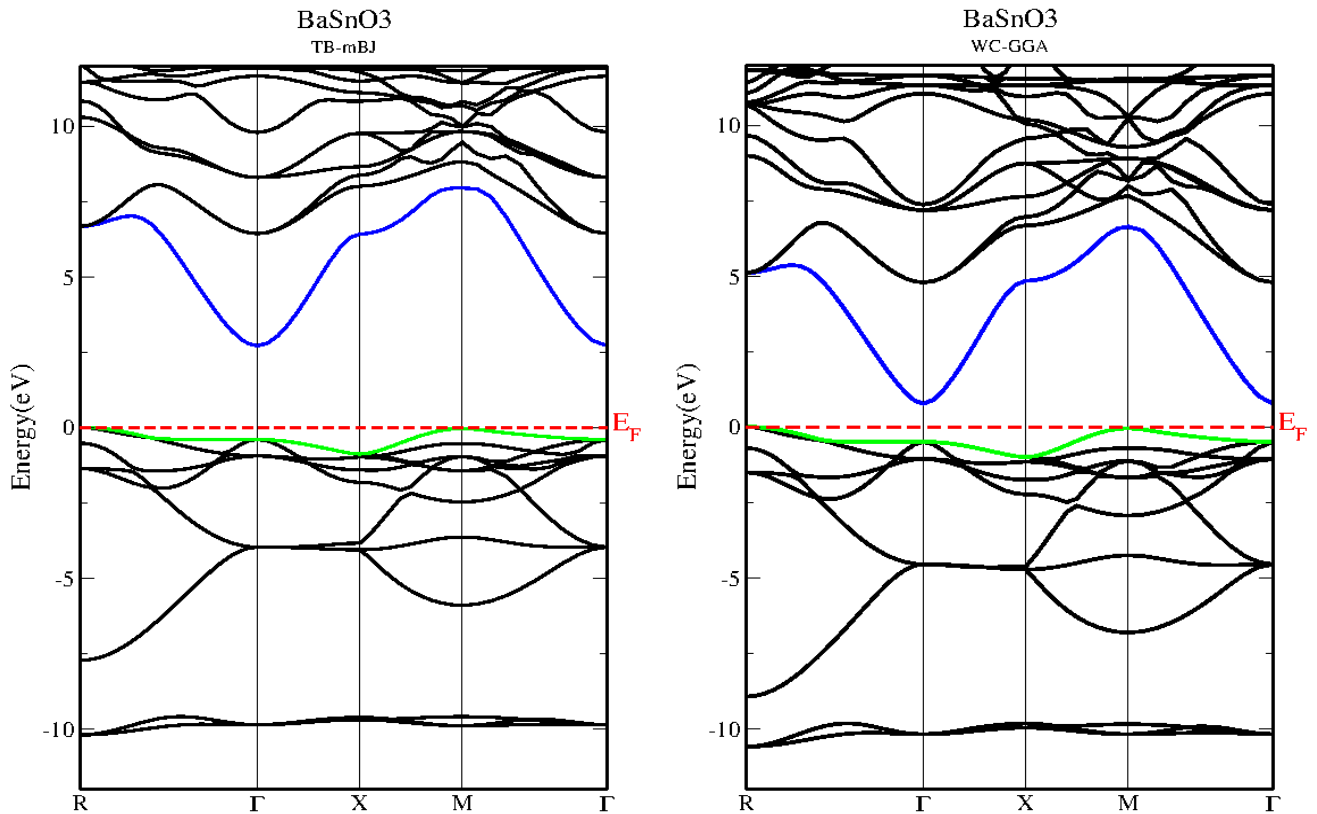


Figure II.7 : Structure de bande de $BaSnO_3$ obtenue par WC-GGA et TB-mBJ.

Nos valeurs des gaps calculées par WC-GGA et TB-mBJ ainsi que celles d'autres travaux sont regroupés dans le tableau II.5 :

Tableau II.5 : Gap des pérovskites cubiques $CaSnO_3$, $SrSnO_3$ et $BaSnO_3$.

Composé	Nos calculs		Autre calculs	
	WC-GGA (eV)	TB-mBJ	Théorique	Expérimental
$CaSnO_3$	1.880	3.881	0.30 [7]	-
$SrSnO_3$	1.585	3.551	3.12 [9]	-
$BaSnO_3$	1.043	2.897	2.49 [9] 2.65 [12]	3.4 [13]

D'après les diagrammes des bandes énergétiques (figures II.5, II.6 et II.7), et les valeurs du gap (tableau II.5).

On remarque que les trois pérovskites CaSnO_3 , SrSnO_3 et BaSnO_3 sont des semi-conducteurs, présentant des gaps indirects, le maximum de bandes de valence (en vert) se trouve au point M tandis que le minimum des bandes de conduction (en bleu) se trouve au point Γ dans la zone de Brillouin.

Selon la décroissance de la valeur du gap, nos pérovskites sont organisées comme suit: CaSnO_3 , SrSnO_3 et BaSnO_3 .

Selon la littérature, l'approximation WC-GGA sous-estime la valeur du gap et TB-mBJ-LDA et même TB-mBJ-GGA donne des valeurs du gap très proches à celles mesurées expérimentalement.

En comparant nos résultats avec l'expérimental, pour BaSnO_3 nous trouvons que la WC-GGA sous-estime l'énergie de gap de 69.32%, tandis que la TB-mBJ-LDA le sous-estime de 14.79% par rapport aux données expérimentales [13].

On note qu'aucun résultat expérimental antérieur pour ce paramètre n'est disponible pour les pérovskites CaSnO_3 et SrSnO_3 pour pouvoir faire une comparaison avec le présent calcul.

Ces résultats auxquels nous avons abouti sont en bon accord avec d'autres résultats calculés théoriquement disponibles dans la littérature et rapportés dans les références [9] et [12,9] pour SrSnO_3 et BaSnO_3 respectivement. Mais pour CaSnO_3 , nos résultats sont plus au moins proches des résultats théoriques cités dans la référence [7].

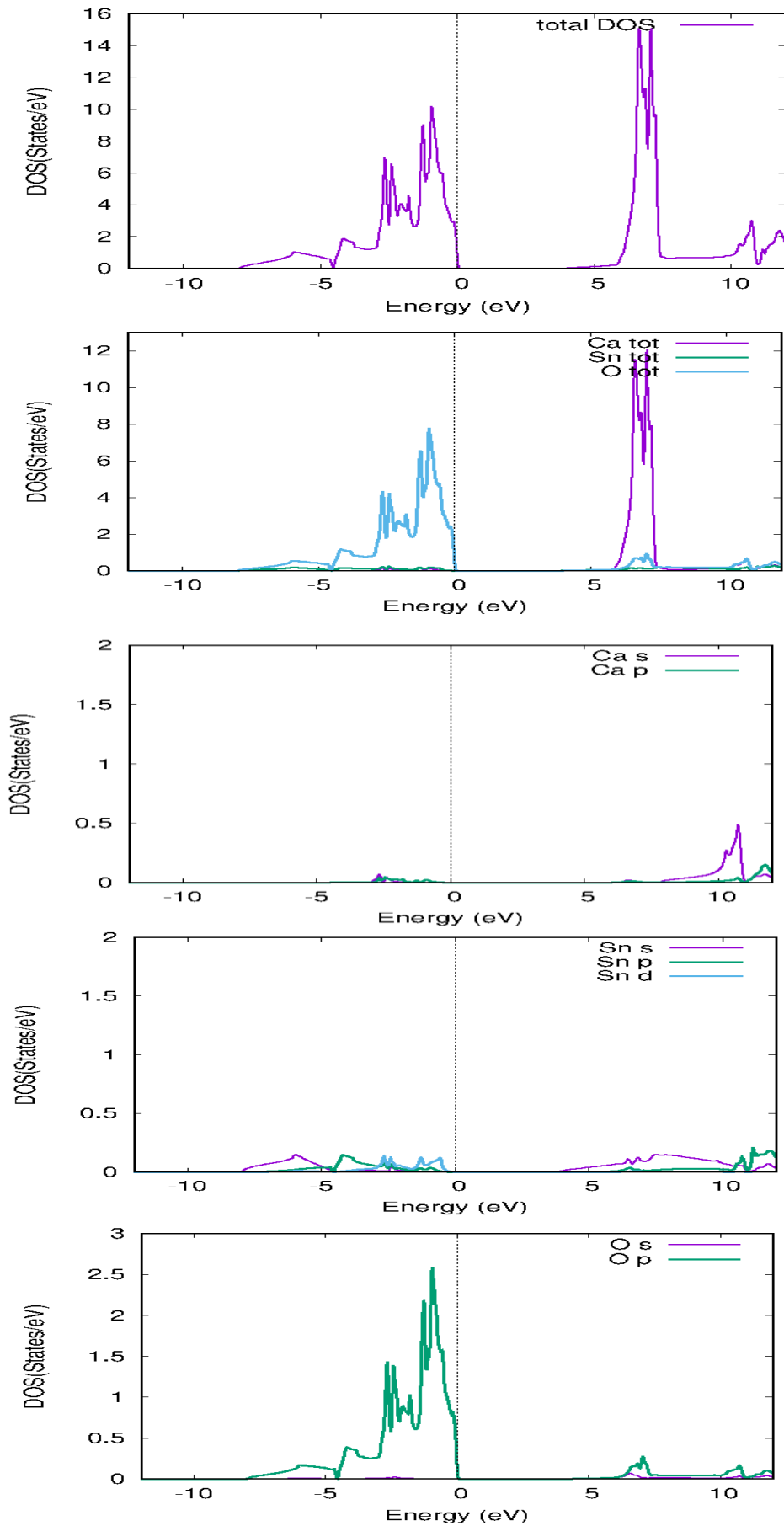
II.6.2. Densité d'états

La densité d'états (Density Of States « DOS ») est l'une des propriétés électroniques les plus intéressantes dans la physique de l'état solide [25], qui est définie comme le nombre d'états d'énergie électronique par unité d'énergie à chaque niveau d'énergie qui sont disponibles pour être occupés par l'électron [20].

Les calculs des densités d'états permettent de déterminer la distribution générale des états en fonction de l'énergie et peuvent également déterminer la valeur énergétique de la bande interdite du semi-conducteur. [25,26].

Nous présentons dans les figures II.8, II.9 et II.10 de -12 à $+12$ eV, les densités d'états partielles (PDOS) et totales (TDOS) des pérovskites cubiques CaSnO_3 , SrSnO_3 et BaSnO_3 .

A partir de l'analyse des courbes des densités d'états partielles (PDOS), on peut connaître les états électroniques qui forment ou contribuent à la formation de chaque bande dans la structure de bandes du matériau.



.Figure II.8 : Densité d'états Totale et Partielle des états de CaSnO_3

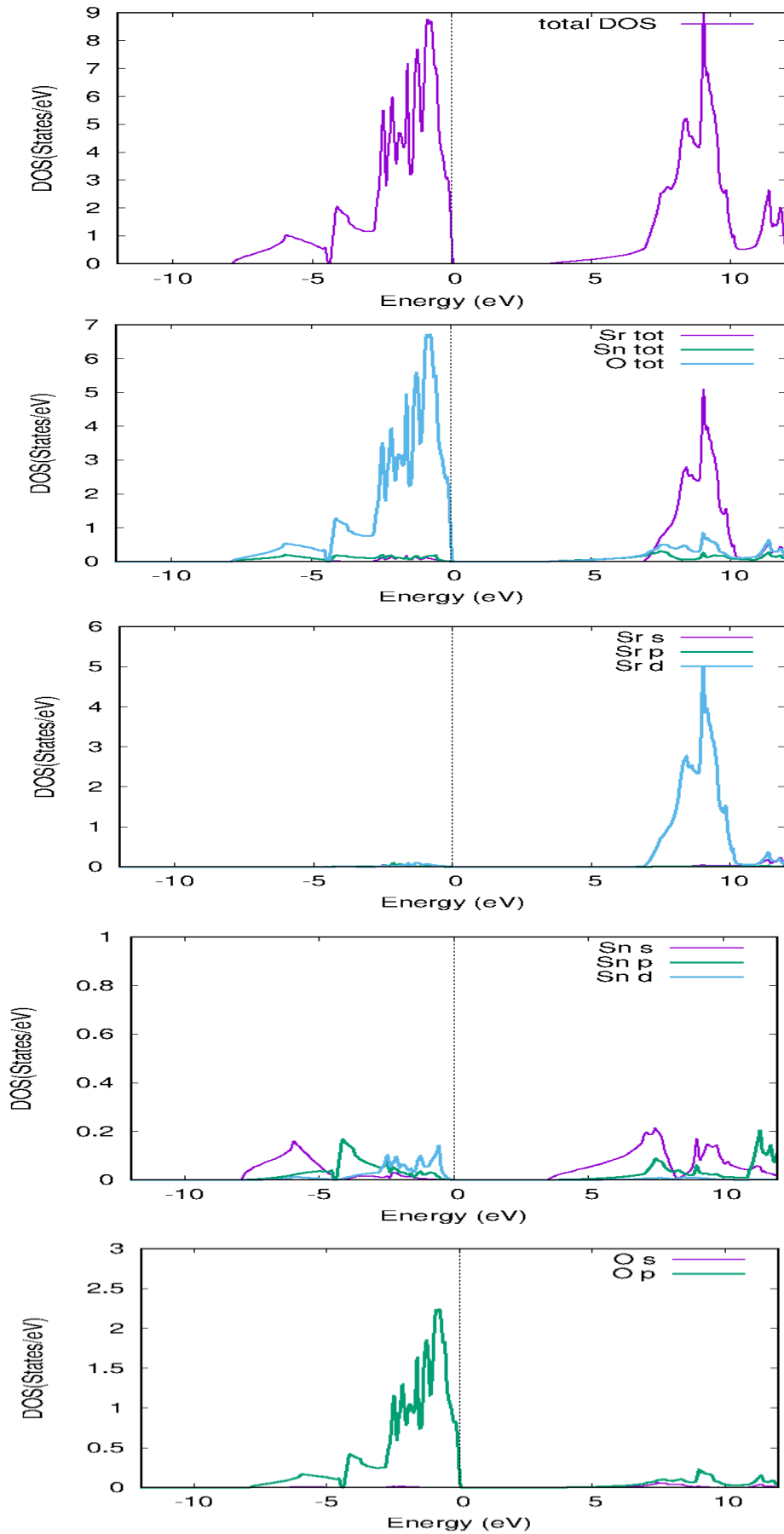


Figure II.9 : Densité d'états Totale et Partielle des états de SrSnO₃.

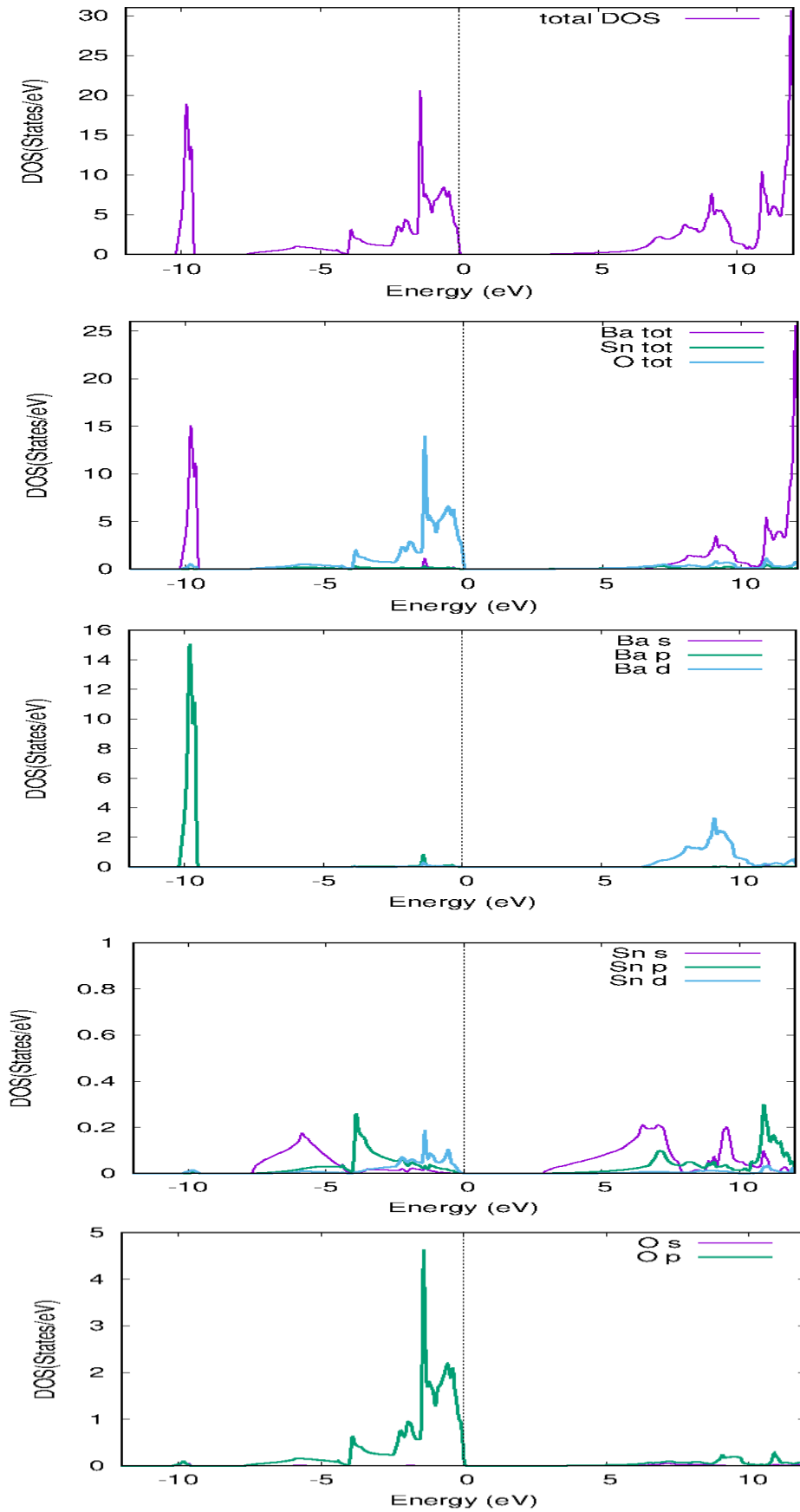


Figure II.10 : Densité d'états Totale et Partielle des états de BaSnO₃.

D'après les densités d'états totales et partielles des pérovskites CaSnO_3 , SrSnO_3 et BaSnO_3 présentés dans les figures II.8, II.9 et II.10 respectivement, nous trouvons que :

La densité d'état totale montre clairement l'existence de trois régions pour le composé BaSnO_3 et deux régions pour les composées CaSnO_3 et SrSnO_3 .

La première région localisée dans la bande de valence est centrée en [-10 eV] seulement pour BaSnO_3 est dû principalement aux états p du Baryum.

La deuxième région située dans la bande de valence entre [-8 eV et 0 eV] pour les trois pérovskites CaSnO_3 , SrSnO_3 et BaSnO_3 . On peut diviser cette région en trois parties :

- La partie située entre [- 8 eV, - 4 eV] est formée essentiellement par les états p de l'atome O avec une faible contribution des états s de l'atome Sn.
- La deuxième partie située entre [- 4 eV, - 2 eV] pour les trois pérovskites CaSnO_3 , SrSnO_3 et BaSnO_3 est formée essentiellement par les états p de l'atome O avec une faible contribution des états p de l'atome Sn.
- La troisième partie située entre [- 2 eV, 0 eV] pour les trois pérovskites CaSnO_3 , SrSnO_3 et BaSnO_3 est formée essentiellement par les états p de l'atome O avec une faible contribution des états d de l'atome Sn.

La troisième région localisée dans la bande de conduction entre [6 eV, 12 eV] pour les trois pérovskites CaSnO_3 , SrSnO_3 et BaSnO_3 . On peut aussi diviser cette région en deux parties (Bandes) :

- La première bande supérieure de conduction située entre [6 eV, 10 eV] est dominée par les états s de l'atome Ca avec une faible contribution des états s de l'atome Sn et des états p de l'atome O, les états d de l'atome Sr avec une faible contribution des états s de l'atome Sn et des états p de l'atome O, les états d de l'atome Ba avec une faible contribution des états s de l'atome Sn et des états p de l'atome O pour les pérovskites CaSnO_3 , SrSnO_3 et BaSnO_3 respectivement.
- La deuxième bande localisée entre [10 eV, 12 eV] pour les deux pérovskites CaSnO_3 et SrSnO_3 sont constituées du mélange (des états p de l'atome Ca des états p de l'atome Sn et des états p de l'atome O) et (des états d de l'atome Sr des états p de l'atome Sn et des états p de l'atome O) respectivement, et pour le composé BaSnO_3 il y a contribution principale des états d de l'atome Ba avec une faible contribution des états p de l'atome Sn et des états p de l'atome O.

Alors, La structure de bandes de valence de CaSnO_3 et SrSnO_3 est constituée d'une seule région, tandis que celle de BaSnO_3 comporte deux régions distinctes. Le haut de la bande de valence pour les trois composés est dû essentiellement aux états O : 2p. Le bas de la bande de conduction résulte principalement des états d et s de l'atome A (états d pour A= Sr ,Ba et des états s pour A=Ca) faiblement mélangé avec les états s de Sn.

Références

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, in: WIEN2K: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Ed. K. Schwarz, Vienna Technological University, Vienna, Austria 2001.
- [2] Wu, Z., & Cohen, R. E. (2006). More accurate generalized gradient approximation for solids. *Physical Review B*, 73(23), 235116.
- [3] Tran, F., & Blaha, P. (2009). Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Physical review letters*, 102(22), 226401.
- [4] Verma, A. S., & Jindal, V. K. (2009). Lattice constant of cubic perovskites. *Journal of alloys and compounds*, 485(1-2), 514-518.
- [5] F. Birch, *Phys Rev.* 71 (1947) 809.
- [6] Moreira, R. L., & Dias, A. (2007). Comment on “Prediction of lattice constant in cubic perovskites”. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68(8), 1617-1622.
- [7] Nabil, B. (2021). *Etude par simulation des propriétés structurales et électroniques des semi-conducteurs* (Doctoral dissertation, Faculté des Sciences et Technologies).
- [8] Geguzina, G. A., & Sakhnenko, V. P. (2004). Correlation between the lattice parameters of crystals with perovskite structure. *Crystallography Reports*, 49(1), 15-19.
- [9] Saddique, M. B., Rashid, M., Afzal, A., Ramay, S. M., Aziz, F., & Mahmood, A. (2017). Ground state opto-electronic and thermoelectric response of cubic XSnO₃ (X= Ba, Sr) compounds. *Current Applied Physics*, 17(8), 1079-1086.
- [10] Shein, I. R., Kozhevnikov, V. L., & Ivanovski, A. L. (2008). First-principles calculations of the elastic and electronic properties of the cubic perovskites SrMO₃ (M= Ti, V, Zr and Nb) in comparison with SrSnO₃. *Solid State Sciences*, 10(2), 217-225.
- [11] Bouhemadou, A., & Haddadi, K. (2010). Structural, elastic, electronic and thermal properties of the cubic perovskite-type BaSnO₃. *Solid state sciences*, 12(4), 630-636.
- [12] Soleimanpour, S., & Kanjouri, F. (2014). First principle study of electronic and optical properties of the cubic perovskite BaSnO₃. *Physica B: Condensed Matter*, 432, 16-20.

- [13] Maekawa, T., Kurosaki, K., & Yamanaka, S. (2006). Thermal and mechanical properties of polycrystalline BaSnO₃. *Journal of alloys and compounds*, 416(1-2), 214-217.
- [14] CHOUIAH, M. A. (2019). *Etude Ab-initio des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites* (Doctoral dissertation, Université de Mostaganem).
- [15] Cherrad, D., Maouche, D., Reffas, M., & Benamrani, A. (2010). Structural, elastic, electronic and optical properties of the cubic perovskites CaXO₃ (X= Hf and Sn). *Solid state communications*, 150(7-8), 350-355.
- [16] Wallace, D.C.: In: *Thermodynamics of Crystals*, Courier Corporation New York (1972).
- [17] Mayer, B., Anton, H., Bott, E., Methfessel, M., Sticht, J., Harris, J., & Schmidt, P. C. (2003). Ab-initio calculation of the elastic constants and thermal expansion coefficients of Laves phases. *Intermetallics*, 11(1), 23-32.
- [18] Hill, R. (1952). The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 65(5), 349.
- [19] Babu, K. E., Murali, N., Babu, K. V., Shibeshi, P. T., & Veeraiah, V. (2014). Structural, elastic, electronic, and optical properties of cubic perovskite CsCaCl₃ compound: an ab initio study. *Acta Phys. Pol. A*, 125(5), 1179-1185.
- [20] Hossain, M. M. (2019). First-principles study on the structural, elastic, electronic and optical properties of LiNbO₃. *Heliyon*, 5(4), e01436.
- [21] I.N. Frantsevich, F.F. Voronov, S.A. Bokuta, *Elastic constants and Elastic Moduli of metals and Insulators Handbook*, edited by I.N. Frantsevich (Naukova Dumka, Kiev, 1982) p. 60.
- [22] Dar, S. A., Ali, M. A., & Srivastava, V. (2020). Investigation on bismuth-based oxide perovskites MBiO₃ (M= Rb, Cs, Tl) for structural, electronic, mechanical and thermal properties. *The European Physical Journal B*, 93(6), 1-11.
- [23] Pugh, S. F. (1954). XCI. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 45(367), 823-843.

[24] Grahn, H. T. (1999). *Introduction to semiconductor physics*. World Scientific Publishing Company.

[25] O. Youb, Etude ab-Initio des propriétés structurales, électroniques magnétiques et thermodynamiques des matériaux antipérovskites, thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2019, Algérie.

[26] M. Sachs., Solid State Theory, (New York, McGraw-Hill Book Company,).159-160; 238-242 (1963).

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons calculé les propriétés structurales, élastiques, et électroniques des pérovskites cubique CaSnO_3 , SrSnO_3 et BaSnO_3 en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation (WC-GGA) et le potentiel modifié de Becke-Johnson (mBJ) implémentés dans le code de calcul wien2k.

Au cours de notre étude des propriétés structurales, nous avons calculé le paramètre du réseau a , le module de compressibilité B . Nos résultats sont en bon accord avec les valeurs expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature.

Nous avons également effectué des calculs sur la structure électronique en déterminant la structure de bandes électroniques et les densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) qui ont montré que les trois pérovskites CaSnO_3 , SrSnO_3 et BaSnO_3 sont des semi-conducteurs avec un gap indirect (Γ -M) en utilisant les deux approximations WC-GGA et TB-mBJ. Le haut de la bande de valence résulte essentiellement des états p de l'atome O. le bas de la bande de conduction résulte principalement des états d et s de l'atome A (états d pour $A = \text{Sr}, \text{Ba}$ et des états s pour $A = \text{Ca}$) faiblement mélangé avec les états s de Sn.

Afin d'étudier les propriétés élastiques, nous avons déterminé les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} , à partir de ces constantes nous avons pu déterminer la stabilité des composés et calculer le facteur d'anisotropie élastique, le module de compressibilité, le module de Young, le module de cisaillement et le coefficient de Poisson. Ainsi nous avons trouvé que tous les composés sont mécaniquement stables et anisotropes avec un degré d'anisotropie croissant dans l'ordre suivant : SrSnO_3 , CaSnO_3 , BaSnO_3 . Ils sont rigides, et le composé CaSnO_3 est le plus rigide que les deux autres composés.

La nature des deux composés CaSnO_3 et BaSnO_3 est fragile, tandis que le composé SrSnO_3 est ductile. Nous avons également calculé le rapport B/G ce qui confirme que nous pouvons classer les matériaux $\text{CaSnO}_3, \text{BaSnO}_3$ comme étant des matériaux fragiles et SrSnO_3 un matériau ductile, et le matériau CaSnO_3 est plus fragile que le composé BaSnO_3 .