

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur**  
**et de la Recherche Scientifique**  
**Université Ibn Khaldoun – TIARET**



**Faculté des Sciences de la Matière**  
**Département de Physique**

**Mémoire**

**Pour obtenir le diplôme de**

**Master**

**Filière : Physique**

**Spécialité : Physique des matériaux**

**Etudiant Mr:**

**ZOUAOUI Mohamed**

**Thème :**

**Etude de premier principe des propriétés  
physiques des pérovskites  $\text{XTiO}_3$  (X=Sr et Ba)**

Soutenu le : Dimanche 25 / 06 / 2023

Devant le jury

M <sup>r</sup> AMMARI Abdelkader	Grade MCA	Président
M <sup>r</sup> SENOUCI Djamel Eddine	Grade MCB	Examineur
M <sup>r</sup> DJEBOUR Benali	Grade MAB	Examineur
M <sup>r</sup> BENABDELLAH Ghlamallah	Grade MCB	Encadreur

Année Universitaire **2022/2023**

# Remerciement

*En premier, à la fin et à l'infini je remercie **ALLAH** tout puissant de m'avoir permis d'arrivé à ce stade, de m'avoir octroyé courage, patience et santé pour achever ce modeste travail.*

*Au terme de ce travail, nous tenons à remercier toute Personne qui a contribué de près ou de loin à la Réalisation de cette étude.*

*Tout d'abord, nous adressons nos vifs remerciements à Monsieur **BENABDELLAH Ghlamallah** Maître de conférence B, Pour son accueillement, sa patience et de m'avoir aidé par ces conseils et ces Encouragements le long de ce travail.*

*Je voulais également exprimer mes sincères remerciements à Monsieur **AMMARI Abdelkader** Maître de conférences A, de m'avoir fait l'honneur de présider le Jury de ce mémoire.*

*Je tiens aussi à exprimer ma profonde et respectueuse gratitude à Messieurs **SENOUCI Djamel Eddine** Maître de conférences B et **DJEBOUR Benali** Maître de conférences B, pour avoir accepté de faire partie du jury et contribué au jugement de ce travail en qualité d'examineur.*

*Notre gratitude également à tous les enseignants de Département physique qui ont contribué à notre Formation.*

*Je tiens à remercier également toutes les personnes qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail de près ou de loin.*

*Enfin, je remercie tous mes Ami(e)s de la promotion 2022/2023 pour leur sincère amitié et confiance, et à qui je dois ma reconnaissance et mon attachement.*

*À tous ces intervenants, je présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude.*

# Dédicace

*Avec mes sentiments les plus profonds je dédie ce travail*

## À la mémoire de mes parents,

*Quoique je dise, quoique je fasse, et quoique j'écrive, je ne saurais  
Exprimer ma gratitude, mon amour et l'affection que j'ai pour vous.*

## À ma chère femme,

*Pour tout votre encouragement, votre foi en moi et  
En mes compétences, et votre aide précieuse, j'exprime ma reconnaissance.*

## À mes petits- enfants Mohamed Rayane et Ahmed Illyés,

*Vous êtes pour moi la source de joie.*

*Que dieu vous protège*

## À la mémoire de mon frère Djilali,

Et

## Mes chers frères K-Saad et Kouider et Saad,

*Que dieu vous bénisse et vous prête une vie pleine de santé, de succès et de*

*Bonheur.*

*Que la vie ne puisse jamais nous séparer*

## À tous mes amis,

*B. Houari ; S. Yacine ; T. Haithem*

## TABLE DES MATIERES

### INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale.....	2
Bibliographies.....	4

### CHAPITRE I PEROVSKITES

<b>I.1</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>6</b>
<b>I.2</b>	<b>Propriétés des matériaux pérovskites .....</b>	<b>7</b>
I.2.1	Propriétés Structurales.....	7
I.2.2	Les conditions de stabilité d'une structure pérovskite .....	11
I.2.3	Les propriétés physiques de pérovskite <b>SrTiO<sub>3</sub></b> .....	13
I.2.4	Propriétés électroniques .....	13
I.2.5	Propriétés optiques .....	16
I.2.6	Propriétés magnétiques .....	16
<b>I.3</b>	<b>Ferroélectricité.....</b>	<b>17</b>
I.3.1	Ferroélectricité dans les structures pérovskites .....	18
<b>I.4</b>	<b>Domaines d'application.....</b>	<b>19</b>

### CHAPITRE II METHODE DE CALCUL

<b>II.1</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>30</b>
<b>II.2</b>	<b>La théorie de la fonctionnelle de la densité.....</b>	<b>30</b>
II.2.1	Equation de Schrödinger .....	31
II.2.2	Les équations de Kohn -Sham.....	34
II.2.3	Résolution des équations de Kohn-Sham.....	35
II.2.4	Potentiel d'échange et corrélation .....	37
II.2.5	Implémentation de la DFT .....	40
II.2.6	Pseudo potentiel et la méthode des ondes planes (PP-PW).....	41
<b>II.3</b>	<b>Le code Quantum ESPRESSO .....</b>	<b>43</b>

### CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSION

<b>III.1</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>48</b>
<b>III.2</b>	<b>Méthode de calcul .....</b>	<b>48</b>
<b>III.3</b>	<b>Résultat et discussion.....</b>	<b>49</b>
III.3.1	Propriétés structurales .....	49
III.3.2	Propriétés électroniques .....	55
<b>III.4</b>	<b>Propriétés élastiques .....</b>	<b>60</b>
<b>III.5</b>	<b>Polarisation spontanée.....</b>	<b>63</b>
	<b>CONCLUSION.....</b>	<b>65</b>

## LISTE DES FIGURES

Figure I-1 : éléments chimiques pouvant occuper les sites A et B dans la structure pérovskite	7
Figure I-2 : Représentation de la maille élémentaire de la structure pérovskite cubique idéale de type $ABO_3$	8
Figure I-3 : Structure cubique idéale de la pérovskite $SrTiO_3$	9
Figure I-4 : Structure cristalline du titanate de baryum $BaTiO_3$	9
Figure I-5 : Présentation des trois phases polaires du $BaTiO_3$ selon l'étirement de la maille cubique:	10
Figure I-6 : Maille cubique de pérovskite simple $ABO_3$	11
Figure I-7 : Schéma des bandes d'un semi-conducteur	14
Figure I-8 : Les différents états magnétiques de la matière	17
Figure I-9 : Représentation schématique de l'évolution de la polarisation P en fonction du champ E appliqué pour un matériau à l'état ferroélectrique.	18
Figure I-10 : Représentation d'une maille élémentaire de $BaTiO_3$	18
Figure II-3 : Résolution des équations de Kohn et Sham: cycle auto-cohérent	37
Figure II-2 :: Schéma représentant les différents choix d'implémentation de la DFT	41
Figure II-3 :: Schéma de pseudo potentiel et pseudo onde (PP-PW).	42
Figure III-1 : Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre $E_{cutwfc}$ et du nombre de K-point pour le composé $BaTiO_3$	49
Figure III-2 : Représentation de la structure cristalline de $BaTiO_3$ et $BaSr(TiO_3)_2$	50
Figure III-3 :: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $BaTiO_3$	52
Figure III-4 :: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $SrTiO_3$	52
Figure III-5 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $SrBa(TiO_3)_2$ (FM état ferromagnétique, NM état nonmagnétique)	53
Figure III-6 : Structure de bande du composé $BaTiO_3$ dans la phase cubique	56
Figure III-7 : Structure de bande du composé $SrTiO_3$ dans la phase cubique	56
Figure III-8 : Structure de bande du composé $SrBa(TiO_3)_2$	57
Figure III-9 : La densité des états totale et partielle de pérovskite $BaTiO_3$ en utilisant l'approximation (GGA-PBE <sub>SOL</sub> )	59
Figure III-10 : La densité des états totale et partielle de pérovskite $SrBa(TiO_3)_2$ en utilisant l'approximation (GGA-PBE <sub>SOL</sub> )	59

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : évaluation des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance .....	12
Tableau I-2 : Rayons ioniques à $T_{\text{ambient}}$ des ions présents dans le BST .....	19
Tableau III-1 : Le paramètre du réseau $a_0$ , le module de compressibilité $B_0$ et sa dérivée $B'_0$ pour les composés $\text{BaTiO}_3$ et $\text{SrTiO}_3$ comparés à d'autres résultats. ....	54
Tableau III-2: Le paramètre du réseau $a_0$ , le module de compressibilité $B_0$ et sa dérivée $B'_0$ pour les composés $\text{BaTiO}_3$ et $\text{SrTiO}_3$ et $\text{BaSr}(\text{TiO}_3)_2$ comparés à d'autres résultats. ....	54
Tableau III-3: Valeurs de l'énergie de gap des composés $\text{SrTiO}_3$ ; $\text{BaTiO}_3$ et $\text{SrBa}(\text{TiO}_3)_2$ . ....	58
Tableau III-4 : Valeurs des constantes élastiques $C_{ij}$ calculées pour nos composés.....	60
Tableau III-5 :Valeurs de module et de constante de cisaillement $G$ et $C$ ; module de Young $E$ ; le coefficient de Poisson $\nu$ et $B/G$ calculés par l'approximation GGA-PBE <sub>SOL</sub> .....	62
Tableau III-6 : Position atomique sans et avec déplacement suivant l'axe (oz) .....	63
Tableau III-7 : Valeurs de la Polarisation de $\text{BaTiO}_3$ ; $\text{SrTiO}_3$ et $\text{SrBa}(\text{TiO}_3)_2$ pour la phase ionique et la phase électronique .....	64

## NOMENCLATURE

$\rho$	Résistivité des semi-conducteurs	$[\Omega cm]$
$a$	Distance interatomique	$[m]$
$N$	Nombre d'atomes	
$k$	Vecteur d'onde	$[\mu m]$
$\alpha$ et $\beta$	Coefficients de Varshini sont définis par l'ajustement (fittage).	
$\Pi_{AB}$	Coefficient de Peltier du matériau	
$S_{AB}$	Coefficient de Seebeck	
$Q$	Flux	$[w]$
$\tau$	Coefficient de Thomson	
$T$	Température	$[k]$
$H$	L'opérateur de l'Hamiltonien	
$\Psi$	La fonction d'onde	
$E$	L'énergie de l'état fondamental	

## TABLE DES ABRIVIATIONS

DRX	Diffraction des rayons X	X-ray diffractions
zb	Zinc blende	Zinc blende
<i>E<sub>g</sub></i>	Energie de gap	Gap energie
DFT	Théorie fonctionnelle de la densité	Functional theory of density
LDA	Approximation de densité locale	Local density approximation
GGA	Approximation de gradient généralisée	Generalized gradient approximation
ABO <sub>3</sub>	Oxyde type pérovskite	
a, b, c	Paramètre de maille de la structure pérovskite	
$\alpha, \beta, \gamma$	Angles formés	
PZT	Titano-zirconate du plomb Pb (Zr <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> )O <sub>3</sub>	
T <sub>d</sub>	Site tétraédrique	
O <sub>c</sub>	Site octaédrique	
E <sub>g</sub>	énergie de gap	
T <sub>c</sub>	Température de curie	



# **Introduction Générale**

## INTRODUCTION GENERALE

Au cours de ces dernières années, les chercheurs ont consacré leurs efforts au développement et à la recherche de nouveaux matériaux capables d'améliorer les performances dans des applications technologiques utiles pour l'industrie. Cette recherche particulièrement orientée vers la préparation de ces matériaux qui doivent répondre à certains critères : stabilité chimique et mécaniques à long terme, facilité de mise en œuvre et coût faible. Cependant, il est difficile de réunir toutes ces exigences dans un seul matériau [1].

Les oxydes mixtes ayant attirés l'attention des chercheurs et de nombreuses études ont été menés. Ils sont considérés comme des matériaux très intéressants et comme une technologie stratégique pour le 21<sup>ème</sup> siècle en raison de leurs diverses propriétés: la ferroélectricité, l'antiferromagnétisme, la semi-conductivité et les propriétés optiques [2], qui garantissant leurs utilisations dans divers domaines d'applications.

Les oxydes mixtes sont des composés inorganiques, constitués de deux ou plusieurs cations métalliques avec différents états d'oxydations [3]. Ces oxydes mixtes sont classés en trois grandes familles de structure bien définie :

- **Les pérovskites** : ayant la formule générale  $ABO_3$  où A est un gros cation et B un petit cation d'un métal de transition, par exemple:  $CaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ .
- **Les spinelles** : de formule générale  $AB_2O_4$  où A et B sont souvent des éléments de métaux de transition, par exemple:  $NiAl_2O_4$ ,  $MnCo_2O_4$ .
- **Les pyrochlores** : ayant comme une formule générale  $A_2B_2O_7$ , par exemple:  $La_2Zr_2O_7$  [4].

L'objectif de notre travail est l'étude des propriétés structurales, mécaniques, électroniques, piézoélectrique des pérovskites  $XTiO_3$  (X=Sr et Ba) dans la phase cubique et tétragonale. Plusieurs méthodes théoriques peuvent être utilisées pour calculer les propriétés structurales, électroniques, magnétiques de la matière. Notre étude théorique est basée sur la méthode ab-initio [5] qui nous permet de décrire les propriétés physico-chimiques à l'état fondamental d'un solide. Elle a fait ses preuves en donnant des résultats fiables et les plus proches des mesures expérimentales.

Parmi ces méthodes ab-initio, la méthode des ondes planes (PW) est l'une des plus précises pour calculer la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code *Quantum Espresso* [6].

Ce manuscrit est structuré en trois chapitres, une introduction générale et une conclusion. Il s'articule de la façon suivante:

**Le premier chapitre** est consacré à la définition de pérovskite de type  $ABO_3$  et il est divisé en deux parties. La première partie est consacrée à des généralités sur les pérovskites ainsi que les propriétés structurales, électroniques, ferroélectriques et magnétiques des pérovskites de la formule  $XTiO_3$  ( $X=Sr$  et  $X=Ba$ ), et la deuxième partie présente un rappel sur la ferroélectricité et ses domaines d'applications

**Le deuxième chapitre** donne une présentation générale sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que l'équation de Schrödinger, les équations de Kohn et Sham, les différentes approximations utilisées pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation à savoir celle de la densité locale (LDA) et celle du gradient généralisé (GGA) d'une part, d'autre part, les méthodes basées sur le pseudo-potentiel (méthode onde plane) et enfin le code *Quantum Espresso* [6].

**Dans le troisième chapitre**, nous rassemblons les résultats des calculs effectués sur les propriétés structurales et mécaniques (paramètre du réseau, module de compressibilité et sa dérivée) et les résultats de l'étude des propriétés électroniques (structures de bandes et densité d'états totales et partielles) des deux composés  $SrTiO_3$ ,  $BaTiO_3$  et leur composé  $BaSr(TiO_3)_2$ .

A la fin, les résultats du travail sont résumés dans une conclusion générale.

## Bibliographies

- [1].R. Kamel, « Syntheses, caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$  (M=Sr et Ce) », Thèse doctorat, Université Mentouri Constantine, (2008).
- [2].T. Lantri, « Structures Electroniques, Optiques et Magnétiques des Composés de type Pérovskite  $\text{AMnO}_3$  (A=Ca, Sr et Ba) : Etude de premier principe », Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem (2014).
- [3].T. Ishihara. Structure and Properties of Perovskite oxides. Chapitre dans perovskite oxides For Solide Oxide Fuel Cells, Fuel Cells and Hydrogen energy, Springer Science, Business Media 1-16 (2009).
- [4].R. Benaïcha. Synthèse et propriétés des oxydes  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ . Thèse de Doctorat en Science. Université de Biskra (2018).
- [5].D. Singh, Plane Waves, pseudo potentiels and the LAPW method, 67 (1994).
- [6]. "P. Giannozzi, O Andreussi, T Brumme, O Bunau, M Buongiorno Nardelli, M Calandra, R Car, C Cavazzoni, D Ceresoli, M Cococcioni, N Colonna, I Carnimeo, A Dal Corso, S de Gironcoli, P Delugas, R A DiStasio, A Ferretti, A Floris, G Fratesi, et al., J. Phys.: Condens. Matter 21 395502 (2009);  
"P. Giannozzi et al., J. Phys.: Condens. Matter 29 465901 (2017);  
"P. Giannozzi et al., J. Chem. Phys. 152 154105 (2020);  
URL [http://WWW. Quantum-espresso. Org](http://WWW.Quantum-espresso.Org)

# **Chapitre I: Pérovskites**

## CHAPITRE I Pérovskites

### I.1 Introduction

Les pérovskites ou les caméléons chimiques comme A.Reller et T.Williams les ont appelés, ont été décrites par la géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de Lev Aleksevich Von Pérovski un minéralogiste russe (1792-1856). La pérovskite désigne aujourd'hui un ensemble de composés possédant tout un même arrangement atomique  $ABO_3$  ou A étant le cation le plus gros et B le plus petit et O l'anion. Cet anion peut être oxyde, fluorure, chlorure, bromure, sulfure, iodure ou hydrure. Les pérovskites sont classées en fonction des types d'atomes qui occupent les sites A et B, on distingue deux catégories :

1. **Les pérovskites simples:** les sites A et B sont occupés par un seul type de cation, comme:  $CaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $BaTiO_3$ .
2. **Les pérovskites complexes:** les sites A / ou B sont occupés simultanément par au moins deux cation différent, comme :  $(Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$  et le  $(La_{0.8}Sr_{0.2})CoO_3$  [1].

La molécule  $ABO_3$  d'une pérovskite simple comporte un cation A ayant un rayon atomique le plus élevé et un nombre de coordination égale à 12. Le cation A peut-être un alcalin (ex :  $Na^+$ ,  $K^+$ , ...) ou un alcalino-terreux (ex :  $Mg^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ , ...) ou un lanthanide (terre rare) (ex :  $La^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ , ...) et comporte aussi un cation B qui représente souvent un métal de transition (ex :  $Ti^{4+}$ ,  $Ta^{5+}$ ,  $Ni^{3+}$ , ...), forment actuellement une nouvelle classe des matériaux prometteuses à cause de leurs propriétés importantes pour la construction, l'industrie et la vie quotidienne :

1. Ils sont beaucoup plus rigides.
2. Ils sont rarement utilisés sous forme pur.
3. Ils peuvent former des alliages entre eux.
4. Ils sont de bons conducteurs thermiques et électriques.

Le cation B ayant le plus faible rayon atomique, la charge électronique la plus élevée et nombre de coordination égale à 6 [2]. La **figure I-1** montre les éléments chimiques du tableau périodique pouvant occuper les sites A et B dans la structure pérovskite.

	IA											A						B						He
1	H	IIA																						
2	Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII				IB	IIB	Al	Si	P	S	Cl	Ar					
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						
7	Fr	Ra	Ac	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu							
				Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr							

Figure I-1 : éléments chimiques pouvant occuper les sites A et B dans la structure pérovskite

## I.2 Propriétés des matériaux pérovskites

### I.2.1 Propriétés Structurales

#### I.2.1.1 Structure idéale

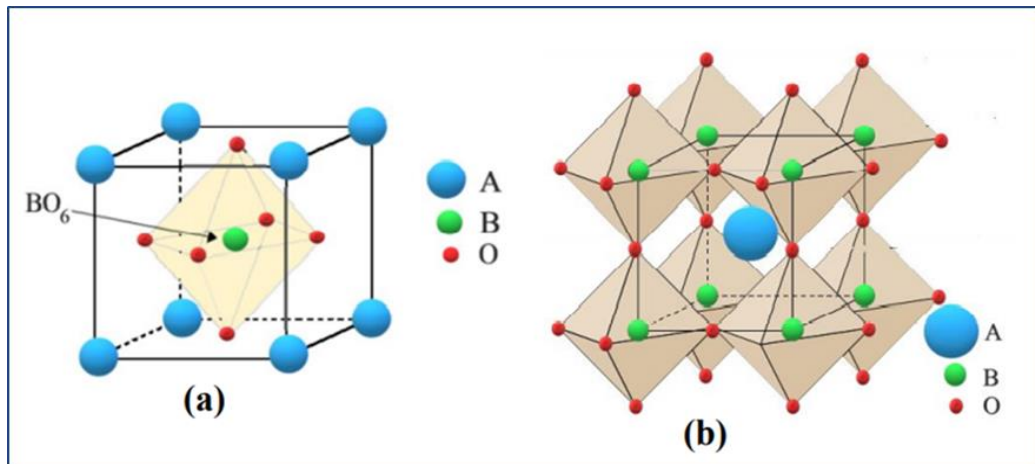
La structure générale de la pérovskite sous la formule chimique  $ABO_3$  est décrite par une maille cubique appartenant au groupe spatiale  $Pm\bar{3}m$  qui contient une seule molécule  $ABO_3$  ou:

- Le cation A représente un gros cation, peut être un alcalin ou alcalino-terreux ou terres rare. Le cation A se trouve dans un environnement dodécaédrique d'atomes d'oxygènes.
- Le cation B représente un petit cation (métaux de transitions) qui forme un empilement d'octaèdres avec ces derniers. Les cations B situés au centre de la cavité formée par huit octaèdres d'oxygènes et au centre de chaque octaèdre d'oxygène [3-4].

La figure I-2 illustre la structure cristalline idéale de la pérovskite  $ABO_3$ . Il y a deux descriptions de structure cristalline dans la symétrie cubique d'une pérovskite selon la nature des cations d'origines (A ou B).

- a. La première description, les cations A occupent les sommets et les cations B se trouvent au centre et les atomes d'oxygènes sur les faces [5].
- b. La deuxième description, les cations A se trouvent au centre du cube et les cations B occupent les sommets et les atomes d'oxygènes sont placés au milieu des arêtes du cube.

Les empilements d'octaèdres  $BO_6$  sont formés et liés entre eux par leurs sommets [6].



**Figure I-2 :** Représentation de la maille élémentaire de la structure pérovskite cubique idéale de type  $ABO_3$

### I.2.1.2 Structure cristalline de pérovskite $SrTiO_3$

Le titanate de strontium est un composé chimique de formule  $SrTiO_3$ , il s'agit d'un composé paraélectrique à température et pression ambiantes, il cristallise dans une structure pérovskite cubique du d'espace  $Pm\bar{3}m$  (N° 221) (**figure I-3**) avec un paramètre de réseau  $a = 3.905 \text{ \AA}$ , dans laquelle les cations  $Ti^{4+}$  sont situés au centre de la maille élémentaire, les anions  $O^{2-}$  sont situés au de chaque face, et les cations  $Sr^{2+}$  sont situés aux angles des cubes. A température inférieures à 105 K, sa structure cristalline devient tétragonale [7-8] (quadratique) dans le groupe d'espace  $I4/mcm$  (N° 99); il tend vers une transition de phase ferroélectrique avec une permittivité ( $\epsilon_r$ ) très élevée.



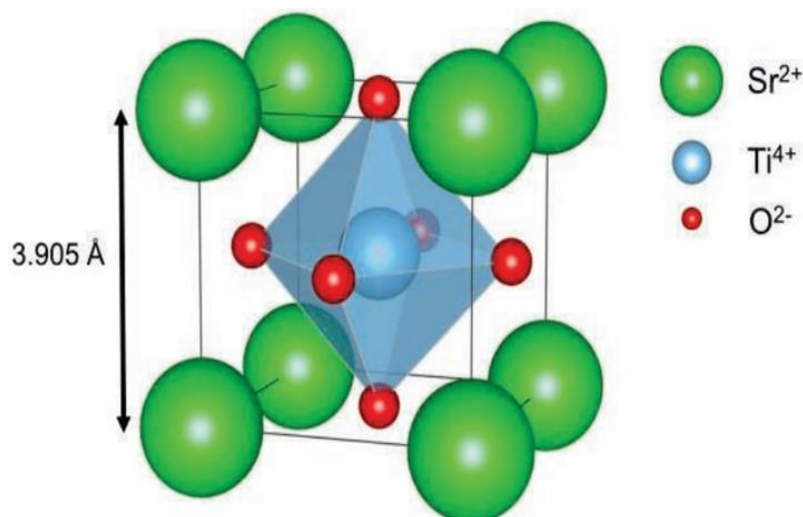


Figure I-3 : Structure cubique idéale de la pérovskite  $SrTiO_3$

### I.2.1.3 Structure cristalline de Pérovskite $BaTiO_3$

Le titane et de baryum est un composé chimique de formule  $BaTiO_3$  cristallisant dans une structure dont la symétrie dépend de la température: pérovskite cubique au-dessus de la température de 120 à 130 °C, elle est tétragonale à température ambiante, puis orthorhombique en dessous de 0 °C et trigonale en dessous de -90 °C.

La structure pérovskite tétragonale (**figure I-4**) la plus connu est probablement la forme de  $BaTiO_3$  ferroélectrique à température ambiante, avec des paramètres de maille:  $a = b = 3.994 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.038 \text{ \AA}$ . Dans ce cas les octaèdres  $TiO_6$  sont légèrement distordus (une liaison Ti-O à 1.86 Å, quatre liaisons à 2.00 Å, et une liaison plus longue à 2.17 Å). Le baryum est coordonné par quatre oxygènes à 2.80 Å, quatre à 2.83 Å et quatre à 2.88 Å [9].

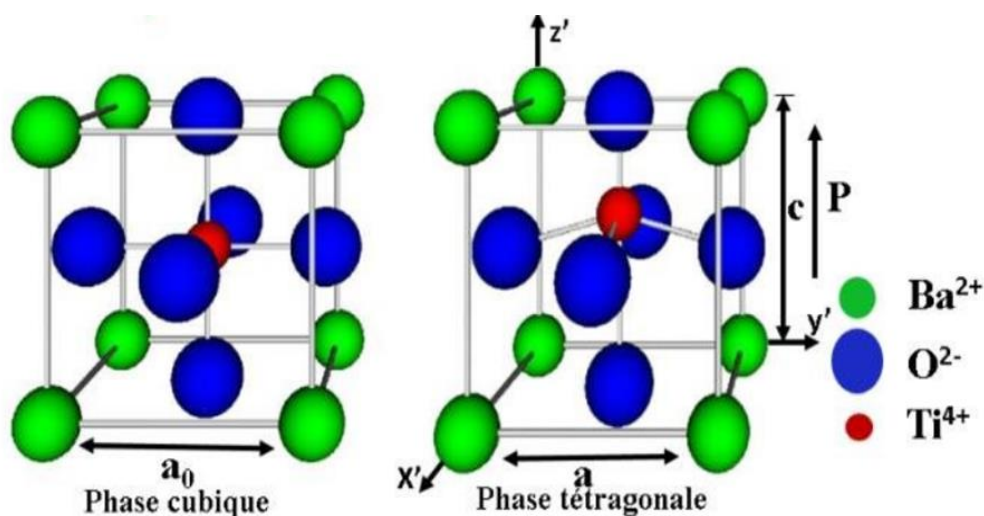
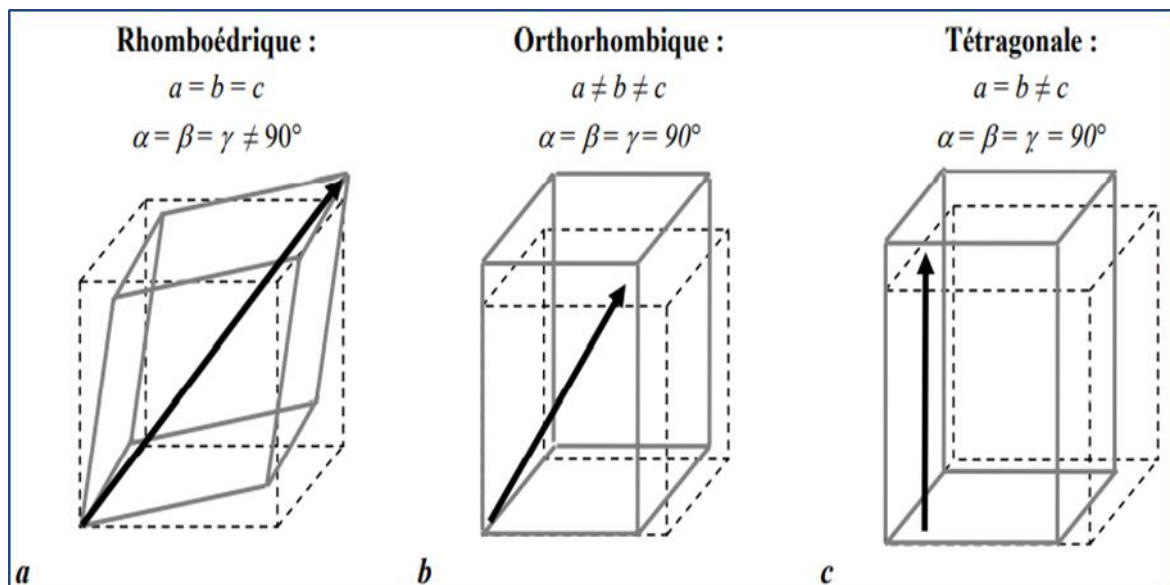


Figure I-4 : Structure cristalline du titanate de baryum  $BaTiO_3$  [10]

Dans l'isotope  $\text{PbTiO}_3$ , les polyèdres  $\text{TiO}_6$  sont plus tordus que dans  $\text{BaTiO}_3$ , cela peut être lié à la puissance plus grande de polarisation et le rayon ionique de Pb (II) [9]. Certaines pérovskites sont des polymorphes, comme un exemple le titane de baryum  $\text{BaTiO}_3$  qui subit une distorsion rhomboédrique à 466 °C, puis orthorhombique à 551 °C et tétragonale à 666 °C et enfin cubique [11].

L'expérience montre que la polarisation d'un ferroélectrique s'organise en domaines [12-13]. Un domaine ferroélectrique est une région du matériau où tous les moments dipolaires pointent dans la même direction et dans le même sens. Cette organisation est due à l'interaction qui s'exerce entre les dipôles du matériau.

Dans le  $\text{BaTiO}_3$  par exemple, il existe trois phases polaires: la phase tétragonale (orientation de  $p$  selon l'axe  $\langle 001 \rangle$ ), orthorhombique (orientation de  $p$  selon  $\langle 011 \rangle$ ) et rhomboédrique (orientation de  $p$  selon  $\langle 111 \rangle$ ). Ces trois phases polaires ainsi que la direction du moment dipolaire  $P$  sont représentées sur la **figure I-5**.



**Figure I-5** : Présentation des trois phases polaires du  $\text{BaTiO}_3$  selon l'étirement de la maille cubique:

- a. selon l'axe  $\langle 111 \rangle$  pour obtenir la maille rhomboédrique.
- b. selon l'axe  $\langle 011 \rangle$  pour obtenir la maille orthorhombique.
- c. selon l'axe  $\langle 001 \rangle$  pour obtenir la maille tétragonale.

### I.2.2 Les conditions de stabilité d'une structure pérovskite

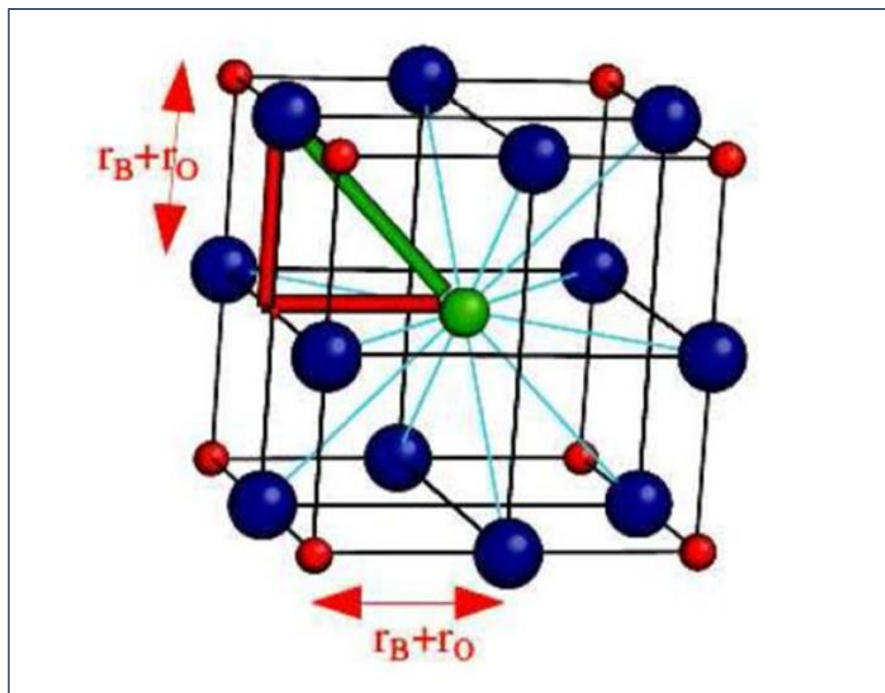
Dans l'idéale, la pérovskite de symétrie cubique présente des déformations qui peuvent avoir un effet sur les propriétés physiques. Les mécanismes responsables de ces déformations sont :

- a. Déformation des octaèdres  $BO_6$ .
- b. Déformation des cations B dans les octaèdres.
- c. Inclinaison des octaèdres.

La stabilité de la structure pérovskite dépend de deux facteurs:

- **Le facteur de tolérance (t)**

Nommé aussi le facteur de Goldschmidt [14]. A été défini la première fois en 1927 par Goldschmidt. Selon sa valeur permet de définir la stabilité et la nature de la structure qu'elle soit idéale ou distordue, et les structures cristallines des pérovskites sont classées en différents groupes [15]. On considère la maille pérovskite idéale (cubique) présenté sur la **figure I-6** ou le cation A se trouve au centre de la maille, en coordinence 12 et le cation B sur les sommets.



**Figure I-6** : Maille cubique de pérovskite simple  $ABO_3$

Pour le triangle rectangle d'isocèle qui est avec des lignes épaisseurs, la longueur du coté est  $r_A + r_O = d_{(A-O)}$ , et celle d'hypoténuse  $r_B + r_O = d_{(B-O)}$ , avec  $r_A$ ,  $r_B$ ,  $r_O$  respectivement représente les rayons moyennes des sites A, B et O [16]. Donc on peut exprimer le facteur de tolérance par le rapport suivant:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \dots\dots\dots (1)$$

Ou: 
$$t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2}(d_{B-O})} \dots\dots\dots (2)$$

Avec :  $d_{A-O}$  et  $d_{B-O}$  les distances cations-oxygènes.

Expérimentalement, les limites de stabilité d'une structure pérovskite cubique étant définies par «  $t$  » compris entre 0.75 et 1.06 suivant la valeur du facteur de tolérance. On peut distinguer les différentes distorsions de la structure, rotation et inclinaison de  $BO_6$  suivant différent directions cristallographiques [17-18].

La valeur du facteur de tolérance d'une structure pérovskite cubique idéale est égale à 1 [19].

Le **tableau I-1** regroupe certaines symétries de pérovskite et leurs facteurs de tolérance respectifs

	0.75 < t < 1.06 Pérovskite			
t < 0.75 <b>ilménite</b>	<b>0.75 &lt; t &lt; 0.95</b> <b>Distorsion orthorhombique</b> (CaTiO <sub>3</sub> , GdFeO <sub>3</sub> )	<b>0.96 &lt; t &lt; 0.99</b> <b>Distorsion rhomboédrique</b> (Na <sub>0.5</sub> Bi <sub>0.5</sub> TiO <sub>3</sub> )	<b>0.99 &lt; t &lt; 1.06</b> <b>Distorsion cubique</b> (SrTiO <sub>3</sub> , BaZrO <sub>3</sub> )	t > 1.06 <b>hexagonal</b> (BaTiO <sub>3</sub> , NaNbO <sub>3</sub> )

**Tableau I-1** : évaluation des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance [20]

- **L'ionicté des liaisons anions-cations**

Le caractère ionique d'une composition  $ABO_3$  est quantifié à partir des différences d'électronégativité données par l'échelle de Pauling [21].

$$\Delta E = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O}}{2} \dots\dots\dots (3)$$

Avec  $\chi_{(A-O)}$  et  $\chi_{(B-O)}$  sont respectivement les différences d'électronégativités entre (A et O), (B et O).

La stabilité de la structure dépend aussi de la polarisabilité des ions de réseau ainsi que de la nature des liaisons (les pérovskites de types covalent (à base de plomb) est moins stables que les pérovskites plus ioniques comme  $BaTiO_3$ ) [22].

### I.2.3 Les propriétés physiques de pérovskite $SrTiO_3$

Le titanate de strontium synthétique a un point de fusion d'environ 2080 °C est facilement attaqué par l'acide fluorhydrique. Il se décompose par sublimation de strontium bien en dessous de son point de fusion sous une pression partielle d'oxygène très faible [23].

Le  $SrTiO_3$  est moins dur que le diamant avec une dureté de 5.5 sur l'échelle de Mohs. Pour les cristaux synthétiques, est de 6 à 6.5 pour les cristaux naturels, sa masse volumique est plus élevée que celle de diamant de 4.88 à 5.13 g/cm<sup>3</sup>, en allant du matériau naturel vers le matériau pur. Sa structure cristalline est appartient au system cubique.

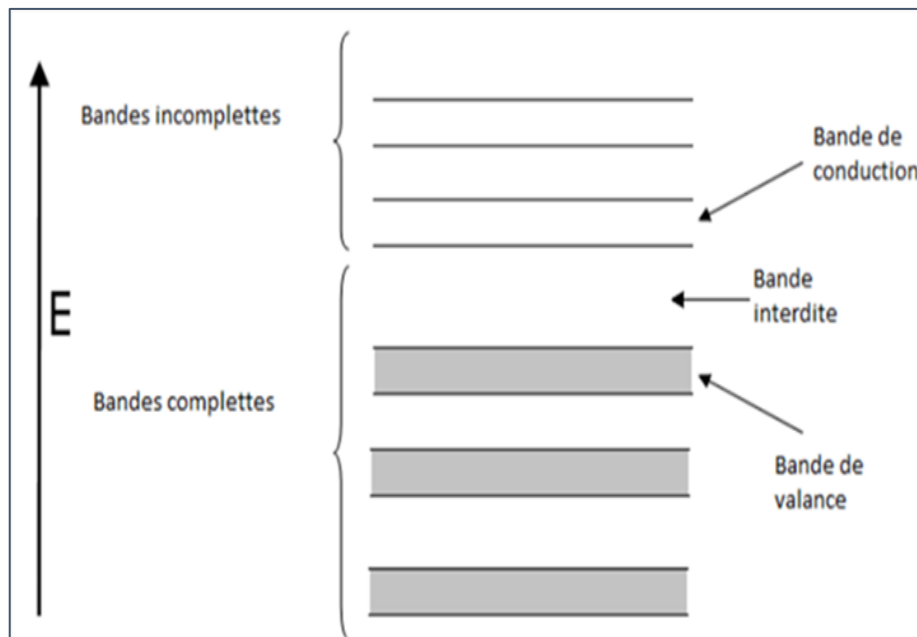
### I.2.4 Propriétés électroniques

Les pérovskites jouent un rôle important dans l'électronique moderne. Elles ont des possibilités d'utilisations quasi universelles, leurs propriétés électroniques sont possibles de varier considérablement dans des limites très larges, c'est aussi la raison pour laquelle on les appelle aussi les caméléons chimiques. Elles dépendent principalement de la configuration électronique d'ions et tiennent compte du nombre des électrons de la couche **d** d'ions des sites B.

Les pérovskites sont supraconductrices à des températures relativement élevées. Elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité), accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs), et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placés dans un champ magnétique (magnétorésistance). Elles

sont utilisées aussi pour fabriquer les mémoires, les condensateurs, les appareils à micro-ondes, les manomètres et l'électronique ultra-rapide (train à sustentation magnétique).

Les oxydes mixtes des métaux de transition sont susceptibles de présenter des propriétés Semi-conductrices [24]. La **figure I-7** représente le schéma des bandes d'un semi-conducteur.



**Figure I-7** : Schéma des bandes d'un semi-conducteur

Ce diagramme comprend une bande de valence et une bande de conduction séparée par une espace d'énergie représentant la bande interdite (gap) entre les niveaux supérieur et inférieur des deux bandes.

L'occupation par les électrons de ces bandes et l'énergie de (gap) définira le comportement du solide : isolant, métal ou semi-conducteur. Les oxydes pérovskites  $ABO_3$  peuvent être considérés comme la combinaison de deux oxydes : oxydes d'un élément à caractère ionique (le cation A) et oxydes d'un élément de transition à caractère plus covalent (le cation B).

Dans la structure  $ABO_3$  les cations A et B peuvent perdre des électrons en faveur de l'oxygène, mais la charge globale de la structure reste zéro. Ainsi, la somme de valence des cations A et B doit être (+6) pour compenser celui des trois atomes d'oxygènes (- 6) qui reste fixé.

L'état de valence des cations A et B peut varier d'une pérovskite à l'autre, par exemple :  $A^{1+}B^{5+}O_3^{2-}$  ( $KNbO_3$ ),  $A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$  ( $SrTiO_3$ ),  $A^{3+}B^{3+}O_3^{2-}$  ( $LaTiO_3$ ). Cette représentation de 6 électrons localisés sur les atomes d'oxygènes et 6 trous sur les cations A et B est très simplifiée ; En effet les charges sont plutôt divisées sur l'ensemble de la structure et redistribuées dans le système [25-26].

#### I.2.4.1 Les propriétés électroniques et diélectriques de pérovskite $SrTiO_3$

Le titanate de strontium a un gap indirect de 3.25 eV et un gap direct 3.75 eV [27]. Conforme à l'ordre de grandeur généralement observé pour les semi-conducteurs. La résistivité de  $SrTiO_3$  dépasse 109  $\Omega.cm$ , pour les cristaux très purs. Il est également utilisé dans les condensateurs haute tension. L'introduction par dopage de porteurs de charge mobiles induit un comportement de liquide de Fermi métallique dès les très faibles densités de porteurs [28]. Aux densités électroniques élevées, le  $SrTiO_3$  devient supraconducteur en dessous de 0.35 K [29], et fut le premier cas de supraconductivité observée dans un oxyde isolant [30].

Le  $SrTiO_3$  présente une photoconductivité persistante par laquelle l'exposition de cristal à la lumière accroît sa conductivité électrique de plus de deux ordres de grandeurs; une fois dans l'obscurité, la conductivité accrue persiste pendant quelques jours sans décroître significativement [31]. Sa conduction à la fois ionique et électrique font de  $SrTiO_3$  un possible conducteur de conduction mixte.

#### I.2.4.2 Les propriétés électroniques de pérovskite $BaTiO_3$

Le titanate de baryum  $BaTiO_3$  est insoluble dans l'eau mais est attaqué par l'acide sulfurique. La largeur de bande interdite du matériau massif à température ambiante est de 3.2 eV mais passe à environ 3.5 eV lorsque la taille des grains est réduite de 15 à 7 nm [32], à l'état liquide, le titanate de baryum contient une proportion importante de tétraèdres  $TiO_4$  parmi les octaèdres [33].

Le titanate de baryum est un isolant électrique utilisé dans les condensateurs céramiques, avec une permittivité relative pouvant dépasser 5000 [34], voire 6000 [35]. C'est également un matériau piézoélectrique utilisé dans les microphones et d'autres types de transducteurs. La polarisation spontanée de  $BaTiO_3$  à température ambiante était évaluée à 0.15 C/m<sup>2</sup> dans les premières études [36], et à 0.26 C/m<sup>2</sup> dans les publications plus récentes [37].

### I.2.5 Propriétés optiques

Les oxydes de type pérovskite possèdent d'excellentes propriétés optiques et photo luminescentes. Certaines d'entre, elles ont des coefficients électro-optiques approximativement constants sous l'effet de la température, pour le  $\text{BaTiO}_3$ : les résultats obtenus par mesure des propriétés optiques à température diverses montrent que l'indice de réfraction est une valeur presque constante (2.4 à 20 °C jusqu'à 90 °C et atteint 2.46 à 120 °C) [38]. L'effet électro-optique de certains matériaux pérovskites se traduit par la modification de la propagation d'une onde électromagnétique dans le matériau.

Certaines pérovskites présentent des caractéristiques d'absorption assez semblables comme le  $\text{CaTiO}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$  [39]. Ce dernier peut être utilisé dans les détecteurs infrarouges à immersion optique [40].

### I.2.6 Propriétés magnétiques

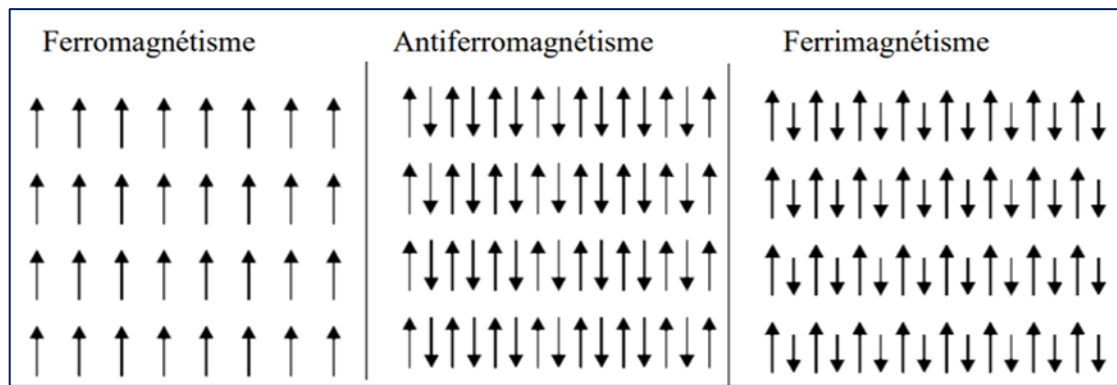
Le magnétisme dans les solides est dû aux électrons non appariés des couches localisées partiellement remplies **d** ou **f** (métaux de transitions et terres rares). Alors le moment magnétique atomique vient de:

- i. La contribution orbitale de moment magnétique due à la rotation des électrons autour de noyau  $\mu_L$ .
- ii. La contribution de moment magnétique de spin  $\mu_S$ .

Le couplage entre les spins et la structure du cristal déterminera le type d'état magnétique. Selon l'alignement des spins on peut distinguer trois types d'état magnétique :

1. **Le ferromagnétisme:** Tous les spins sont alignés dans une même direction, l'aimantation macroscopique résultant étant non nulle.
2. **L'antiferromagnétisme:** Les spins sont repartis dans deux groupes alignés dans des directions antiparallèles, l'aimantation macroscopique résultant étant nulle.
3. **Le ferrimagnétisme:** Les spins sont repartis dans deux sous-réseaux alignés dans des directions antiparallèles mais n'ont pas la même valeur, l'aimantation macroscopique résultant étant non nulle.





*Figure I-8* : Les différents états magnétiques de la matière

### I.3 Ferroélectricité

Les matériaux ferroélectriques sont connus depuis l'identification par Volask en 1921 du caractère ferroélectrique du sel de Rochelle [41]. Après ça, les chercheurs scientifiques ont découvert d'autres cristaux possèdent les mêmes propriétés de symétrie, mais pour structures cristallines plus simples. Entre 1941 et 1947, ils sont réalisés de monocristaux de  $\text{BaTiO}_3$ , qui a été largement nombreuses applications dans le domaine de l'électronique [42-43].

On désigne sous le terme « ferroélectrique » un matériau qui possède une polarisation spontanée dont la direction de polarisation peut être renversée sous l'action d'un champ électrique [44-45]. Expérimentalement, il est possible de mettre en évidence le caractère ferroélectrique d'un matériau en mesurant l'évolution de sa polarisation en fonction d'un champ électrique variable [44]. Si le matériau est ferroélectrique, on obtient un cycle d'hystérésis caractéristique tel que celui représenté sur la **figure I-9**.

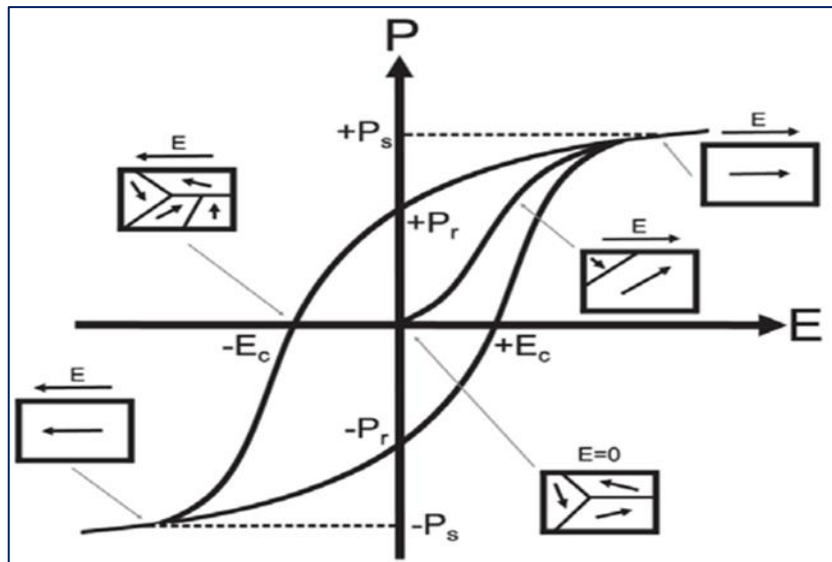


Figure I-9 : Représentation schématique de l'évolution de la polarisation P en fonction du champ E appliqué pour un matériau à l'état ferroélectrique. D'après [46]

### I.3.1 Ferroélectricité dans les structures pérovskites

La plupart des matériaux ferroélectriques pérovskites ont une formule de type  $A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$ ,  $A^{4+}B^{2+}O_3^{2-}$ , et aucune ferroélectrique citée n'a été observée pour des matériaux pérovskites de formule  $A^{3+}B^{3+}O_3^{2-}$  [47]. L'exemple le plus décrit et le plus utilisé dans le domaine de la ferroélectricité est le titane de baryum de formule  $BaTiO_3$  [48-49], la figure I-10 illustre la maille élémentaire de  $BaTiO_3$  à l'état paraélectrique (phase non polaire) et à l'état ferroélectrique (phase polaire).

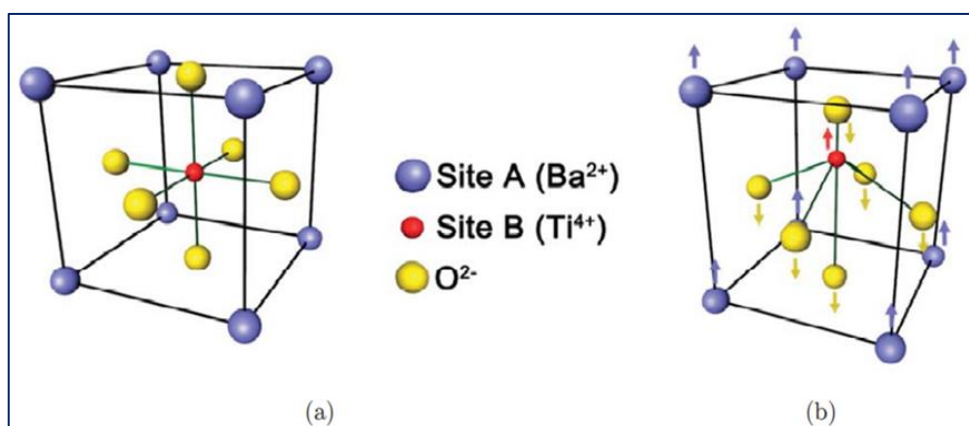


Figure I-10 : Représentation d'une maille élémentaire de  $BaTiO_3$

- a. Structure perovskite à l'état paraélectrique (phase non polaire). La maille est cubique.
- b. Transition de phase dans la structure perovskite (phase polaire). Le déplacement des ions  $\text{Ti}^{4+}$  et  $\text{O}^{2-}$  génère l'apparition de la polarisation spontanée. La maille devient quadratique et marque la transition ferroélectrique.

Les atomes de Baryum occupent le site A, le Titane est au centre de la maille unitaire en site B, à haute température ( $T > 130^\circ\text{C}$ ) la structure pérovskite correspondent à la phase est Centrosymétrique, elle possède un centre de symétrie interdisant toute polarisation. Le matériau est dans l'état ferroélectrique. La structure pérovskite est stable si les rayons ioniques de tous les constituants permettent une bonne occupation de chaque site [50]. Le **Tableau I-2** représente les rayons ioniques à température ambiante des ions présents dans les BST.

Ion	Coordination	Rayon ionique (Å)
$\text{Ba}^{2+}$	12	1,60
$\text{Sr}^{2+}$	12	1,44
$\text{Ti}^{4+}$	6	0,605
$\text{O}^{2-}$	6	1,40

**Tableau I-2** : Rayons ioniques à  $T_{\text{ambient}}$  des ions présents dans le BST [51]

#### I.4 Domaines d'application

Les structures pérovskites sont utilisées dans divers domaines en raison de la stabilité de leur structure et leurs propriétés physico-chimique. On peut les regrouper de la manière suivante [52], [53], [54-55]:

1- Les pérovskites ferroélectriques présentent de nombreuses applications en microélectronique tels que la réalisation de filtres et condensateurs à forte capacité. De telles propriétés peuvent être ajustées selon la composition du matériau [56]. Le  $\text{BaTiO}_3$  (1945) est utilisé comme des mémoires non volatiles ou mémoires à accès aléatoire (DRAM) ou doubleurs de fréquences (utilisant les propriétés optiques non linéaires de ces matériaux). De plus ils sont utilisés dans les appareils de conversion d'énergie, appareils de

diagnostic médical à ultrasons, détecteurs non destructifs à ultrasons, capteurs infrarouges pyroélectriques (On peut citer PZT ( $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ), BST ( $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ )) et capteurs magnétoélectriques [57]. D'autre part les pérovskites photoluminescences sont utilisées comme des scintillateurs, éclair à semi-conducteurs et écrans plasma [58].

**2-** Les pérovskites magnétiques Principalement à base de Mn qui ont récemment montre une magnétorésistance colossale. Les diverses applications de cette propriété étonnante sont les technologies de stockage magnétique.

**3-** Les pérovskites piézoélectriques: la première étude de l'effet piézoélectrique a été réalisée par Pierre et Paul-Jacques Curie en 1880. Plusieurs matériaux pérovskites sont piézoélectriques, par exemple,  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ . Ces matériaux sont les composés les plus largement utilisées dans l'industrie. Leurs applications sont: capteur de pression et dispositif à ondes acoustiques de surface et horloges, injecteur à commande piézoélectrique en automobile et nano-manipulateur, elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité.

**4-** Les pérovskites pyroélectriques: De nombreux oxydes pérovskites sont pyroélectriques par exemple  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ . Les principales applications sont les pyrodétecteurs ou générateurs pyroélectriques.

**5-** Les pérovskites électro-optiques: L'effet électro-optique de certains matériaux pérovskites se traduit par la modification de la propagation d'une onde électromagnétique dans le matériau, les effets électro-optiques sont intensivement étudiés sur les matériaux  $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ . Cet effet est appliqué aux dispositifs de guide d'ondes et micro-miroir déformable et doubleur de fréquence.

**6-** L'activité catalytique de ces pérovskites dans les réactions d'oxydation des hydrocarbures dépend premièrement de la nature des ions du site B, et deuxièmes de leurs états de valence. Le changement stœchiométriques du composé pendent l'acte catalytique peut être favorisée l'activité catalytique, par ailleurs, les ions de site A semblent être catalytiquement inactifs [59]. Par exemple, les pérovskites à base de nickel sont utilisées comme des catalyseurs dans la production du gaz de synthèse via le reformage de méthane et en particulier le reformage à vapeur du méthane.

7- Les pérovskites semi-conductrices possèdent une bonne activité photocatalytique sous lumière visible et irradiation UV [60]. En effet, elles possèdent une large bande interdite qui assure une excellente absorption lumineuse [61].

8- Pile à combustible: Une pile à combustible à électrolyte solide SOFC est un système de production d'électricité à partir d'un carburant (hydrogène) et d'un oxydant (oxygène). Elle composée d'un empilement d'éléments anode-électrolyte-cathode reliés par l'intermédiaire d'un matériau d'interconnexion conducteur électronique formant ainsi un empilement ou "stack " [62]. Les métaux nobles : Ag, Pt, Au... ont été les premiers matériaux sélectionnés. Mais leur utilisation est fortement freinée par leur coût et, pour certains, par les températures limites d'utilisation. C'est pourquoi les recherches ont rapidement porté par la suite sur les oxydes métalliques de type pérovskite  $ABO_3$ , ces composés peuvent être à la fois conducteur électronique et conducteur ionique à partir d'une certaine température caractéristique du couple AB [63].

## Bibliographies

- [1].J. Leliéver. Nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth: vers des composés de type  $(A, A') (B)O_3$  et  $(A, A') (BB')O_3$ . Thèse de doctorat en Sciences en Matériaux céramiques et traitements de surface (2017), Université de Limoges France.
- [2].A. Bussmann-Holder. Perovskite oxides: a rich and fascinating crystal class family. Chapitre dans pair Correlations in Many-Fermion Systems, Springer Science Business Media New York (1998) 63-73.
- [3].R. hasseni, « Effet de la température de calcination et de l'agent de complexation sur les propriétés structurales d'un oxyde mixte », Thèse de master, Université Mentouri Biskra, (2014).
- [4].J. Khelifi. Etude de l'effet du désordre cationique sur les propriétés physiques des manganites de type perovskite de formule générale  $(La_{1-x}Nd_x)_{2/3}(Ca_{1-y}Sr_y)_{1/3}MnO_3$ . Thèse de doctorat en Physique (2014), Université de Sfax Tunisie.
- [5].J. Shi, L. Guo. ABO<sub>3</sub>-based photocatalysts for water splitting. Prog Nat Sci Mater Int (2012) 592-615.
- [6].M. Allian. Croissance et études de films minces et d'hétérostructures d'oxydes perovskites réalisées par dépôt laser pulse. Thèse de doctorat en Sciences en physique (2014), Université de Versailles Saint-Quentin.
- [7].L. Rimai et G. A. deMars, « Electron Paramagnetic Resonance of Trivalent Gadolinium Ions in Strontium and Barium Titanates », Physical Review Journals Archive, vol. 127, n° 3, août 1962, p. 702-710.  
(DOI [10.1103/PhysRev.127.702](https://doi.org/10.1103/PhysRev.127.702), Bibcode 1962PhRv.127.702R.).
- [8].S. A. Hayward et E. K. H. Salje, « Cubic-tetragonal phase transition in SrTiO<sub>3</sub> revisited: Landau theory and transition mechanism », Phase Transitions, vol. 68, n° 3,

- 1999, p. 501-522. (DOI [10.1080/01411599908224530](https://doi.org/10.1080/01411599908224530)).
- [9].E. J. Baran, P. J. Aymnion, An. Asoc. Quim. Argent, Vol. 56, 11, 1968.
- [10].R. Blinc, Order and disorder in perovskites and relaxor ferroelectrics, in: Ferroand Antiferroelectricity, Springer, 2007, pp. 51-67.
- [11].C. J. Howard, H. T. Stokes. Structures and phase transition in perovskites a group theoretical approach. Acta Cryst (2005) 93-111.
- [12].M. E. Lines, A.M. Glass « Principles and applications of ferroelectrics and related materials » The international series of monographs on physics (1977) Oxford University Press.
- [13].E. Fatuzzo, W.J. Merz « Ferroelectricity » Selected topics in solids state physics, vol. VII, (1967) North-Holland publishing company.
- [14].V. M. Goldschmidt « Geochemische Verteilungs geseteeze der Element VII, VIII » (1927-1928).
- [15].L. O. S. Martin. Introduction to perovskites: A Historical Perspective. Chapitre dans Revolution of Perovskite, Materials Horizons: Form Nature to Nanomaterials, Springer Nature Singapore (2020) 1-42.
- [16].V. M. Goldschmidt, T. Barth et al. Geochemische Verteilungsgesetz der elemente (VII). Skr Nor Vidensk Akad Oslo I, Mat Nature Klasse (1926) 1-117.
- [17].E. A. R. Assirey. Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application. Saudi Pharm (2019) 817-829.
- [18].N. Tsuda et al. Electronic conduction un oxide. Springer-Verlag, Berlin (2000).
- [19].G. Tesquet. Etude de la réaction du Guerbet à partir de bioethanol sur des oxidemixtes de type perovskites. Thèse de doctorat en science (2013), Université de Lille.
- [20].J. B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb, R. Gross. Phys. Rev. B 68, 144431 (2003).

- [21].L. Pouling, « The nature of chemical bonds ».New York, Cornell University Press p. 267 (1967).
- [22].O. Mdller, R. Roy, «The Major Ternary Structural Families», Springer, New York (1974).
- [23].Christian Rodenbücher, Paul Meuffels, Wolfgang Speier, Martin Ermrich, Dominik Wrana, Franciszek Krok et Kristof Szot, « Stability and Decomposition of Perovskite-Type Titanates upon High-Temperature Reduction », *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, vol. 11, n° 9, septembre 2017, p. 1700222 (DOI [10.1002/pssr.201700222](https://doi.org/10.1002/pssr.201700222), Bibcode [2017PSSRR..1100222R](https://ui.adsabs.org/abs/2017PSSRR..1100222R).)
- [24].A. Benaïcha, « Synthèse et propriétés des oxydes  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  ». Thèse doctorat, Université de Mohamed Kheider Biskra, (2018).
- [25].M. Coey. « Charge-ordering in oxides», *Nature*, 430, p. 155 (2004).
- [26].A. Ohtomo, D. A. Muller, J. L. Grazul, H. Y. Hwang. « Artical charge modulation in Atomic-scale perovskite titante super lattices », *Nature*, 419, p. 378, (2002).
- [27].K. van Benthem et C. Elsässer, « Bulk electronic structure of  $\text{SrTiO}_3$ : Experiment and theory », *Journal of Applied Physics*, vol. 90, n° 12, décembre 2001, p. 6156-6164 (DOI [10.1063/1.1415766](https://doi.org/10.1063/1.1415766), Bibcode [2001JAP...90.6156V](https://ui.adsabs.org/abs/2001JAP...90.6156V).)
- [28].Xiao Lin, Benoît Fauqué et Kamran Behnia, « Scalable  $T^2$  resistivity in a small single-component Fermi surface », *Science*, vol. 349, n° 6251, 28 août 2015, p. 945-948 (PMID [26315430](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/26315430/), DOI [10.1126/science.aaa8655](https://doi.org/10.1126/science.aaa8655), Bibcode [2015Sci...349..945L](https://ui.adsabs.org/abs/2015Sci...349..945L), arXiv [1508.07812](https://arxiv.org/abs/1508.07812).)
- [29].Clément Collignon, Xiao Lin, Carl Willem Rischau, Benoît Fauqué et Kamran Behnia, « Metallicity and Superconductivity in Doped Strontium Titanate », *Annual Review of Condensed Matter Physics*, vol. 10, mars 2019, p. 25-44.



- (doi [10.1146/annurev-conmatphys-031218-013144](https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-031218-013144), Bibcode 2019ARCMP..10...25C, arXiv 1804.07067.)
- [30].C. S. Koonce, Marvin L. Cohen, J. F. Schooley, W. R. Hosler et E. R. Pfeiffer, « Superconducting Transition Temperatures of Semiconducting SrTiO<sub>3</sub> », Physical Review Journals Archive, vol. 163, n° 2, 10 novembre 1967, p. 380-389 (DOI [10.1103/PhysRev.163.380](https://doi.org/10.1103/PhysRev.163.380), Bibcode 1967PhRv..163..380K).
- [31].Marianne C. Tarun, Farida A. Selim et Matthew D. McCluskey, « Persistent Photoconductivity in Strontium Titanate », Physical Review Letters, vol. 111, n° 18, 30 octobre 2013, article n° 187403. (PMID [24237562](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/24237562/), DOI [10.1103/Phys Rev Lett.111.187403](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.187403), Bibcode 2013 PhRvL. 111r7403T)?
- [32].Keigo Suzuki et Kazunori Kijima1, « Optical Band Gap of Barium Titanate Nanoparticles Prepared by RF-plasma Chemical Vapor Deposition », Japanese Journal of Applied Physics, vol. 44, n° 4A, avril 2005. (DOI [10.1143/JJAP.44.2081](https://doi.org/10.1143/JJAP.44.2081), Bibcode 2005JaJAP..44.2081S).
- [33].O. L. G. Alderman, C. J. Benmore, J. Neufeind, A. Tamalonis et R. Weber, « Molten barium titanate: a high-pressure liquid silicate analogue », Journal of Physics: Condensed Matter, vol. 31, n° 20, 22 mai 2019, article no 20LT01. (PMID [30790768](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/30790768/), DOI [10.1088/1361-648X/ab0939](https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab0939)).
- [34].Tadashi Takenaka, « Chapter 6.2 - Lead-Free Piezoelectric Ceramics », Handbook of Advanced Ceramics (Second Edition), 2013, p. 429-446. (DOI [10.1016/B978-0-12-385469-8.00025-3](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385469-8.00025-3)).
- [35].M. Karimi-Jafari, K. Kowal, E. Ul-Haq et S. A. M. Tofail, « 3.22 Spark Plasma Sintering of Lead-Free Ferroelectric Ceramic Layers », Comprehensive Materials Finishing, vol. 3, 2017, p. 347-357. (DOI [B978-0-12-803581-8.09203-1](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.09203-1)).

- [36].A. von Hippel, « Ferroelectricity, Domain Structure, and Phase Transitions of Barium Titanate », *Reviews of Modern Physics*, vol. 22, n° 3, juillet 1950, p. 221-237  
(DOI [10.1103/RevModPhys.22.221](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.22.221), Bibcode 1950RvMP...22..221V).
- [37].J. Shieh, J. H. Yeh, Y. C. Shu et J. H. Yen, « Hysteresis behaviors of barium titanate single crystals based on the operation of multiple 90° switching systems », *Materials Science and Engineering: B*, vol. 161, n° 1-3, 15 avril 2009, p. 50-54.  
(DOI [10.1016/j.mseb.2008.11.046](https://doi.org/10.1016/j.mseb.2008.11.046)).
- [38].Y. Zhang, B. Feng, H. Hayashi et al. Thermoelectric phase diagram of the SrTiO<sub>3</sub>-SrNbO<sub>3</sub> solid solution system. *J. Appl. Phys.* (2017) 121.
- [39].Z. Zhang, S. Gu, Y. Ding, F. Zhang, J. Jin. Determination of hydrogen peroxide and glucose using a novel sensor platform based on Co<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>LaO<sub>3</sub> Nanoparticles. *Microchim. Acta* (2013) 1043-1049.
- [40].W. Jia, W. Xu, I. Rivera, A. Pérez, F. Fernandez. Effects of compositional phase transitions on luminescence of Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>: Pr<sup>3+</sup>. *Solid. Stat. Commun* (2003) 153-157.
- [41].J. Valasek « Piezoelectric and allied phenomena in Rochelle salt » *Physical Review* 17 (1921) 475-481.
- [42].G. Busch « Early History of ferroelectricity » *Ferroelectrics* 74 (1987) 267-284.
- [43].W. Kanzig « History of ferroelectricity, 1938–1955 » *Ferroelectrics* 74 (1987) 285–291
- [44].M. E. Lines, A. M. Glass « Principles and applications of ferroelectrics and related materials » *The international series of monographs on physics* (1977) Oxford University Press.

- [45].W. Martienssen, H. Warlimont « Springer handbook of condensed matter and materials data » Springer (2005).
- [46].Benabdallah F. Evolution des propriétés diélectriques, ferroélectriques et électromécaniques dans le système pseudo-binaire  $(1-x)\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3-x\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$ /Corrélations structures et propriétés. Université Bordeaux 1 - Université de Sfax Tunisie, 2013.
- [47].X. Yuhuan, Ferroelectric materials and their applications, North Holland (1991).
- [48].Ertuğ B. The Overview of the Electrical Properties of Barium Titanate. American Journal of Engineering Research 2013; 2: 1–7.
- [49].Choi KJ, Biegalski M, Li YL, Sharan a, Schubert J, Uecker R, et al. Enhancement of ferroelectricity in strained  $\text{BaTiO}_3$  thin films. Science (New York, NY) 2004; 306:1005-9. ([DOI10.1126/science.1103218](https://doi.org/10.1126/science.1103218)).
- [50].H.T. Langhammer, T. Muller, K. H. Felgner, H. P. Abicht, Mater Lett, 42 (1-2) 21-24 (2000).
- [51].R.D. Shannon, C.T. Prewitt, Acta Crystallogr B Struct Crystallogr Cryst Chem, B25 (pt 5) 925-946 (1969).
- [52].Y. LU, « nouveaux matériaux pour antennes miniatures agiles en fréquence: synthèse et caractérisation diélectrique de films minces oxynitrides ». Thèse de doctorat, Université de Rennes 1 (2012).
- [53].G. Teowee, J.T. Simpson, Tianji Zhao, M. Mansuripur, J.M. Boulton, D. R. Uhlmann, Microelectr. Eng. 29, 327 (1995).
- [54].M. B. Assouar, Thèse de l'Université Henri Poincaré - Nancy I (2001).
- [55].J.G. Webster, « The measurement, instrumentation, and sensors handbook» 32 (1999).
- [56].Y. Gautier, B. Pier. Pérovskites. Encyclopaedia Universalis URL:

[http://www.universalis.fr/encyclopedie/perovskites/.](http://www.universalis.fr/encyclopedie/perovskites/)

- [57].V. W. Luiz. Structural and ferroelectric properties of Pb. Appl. Phys (2005) 875-880.
- [58].A. S. Shahraki, E.T. Nassaj, H. Sharifi. Origin of dielectric loss in Ba(Co<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> microwave ceramics. J. A. Ceram (2017) 1665-1676.
- [59].M. V. Patrakeev et al. Electron / hole and ion transport in La 1 Å x Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> Å d. Solid State Chemistry (2003) 219-231.
- [60].R. Gundeboina, V. Perala, V. Muga. Perovskite Material -Based Photocatalysts. Chapitre dans Revolution of perovskite, Materials Horizons: Form Nature to Nanomaterials, Springer Nature Singapore (2020)251-287.
- [61].A.A. Aziz, K. H. Leong, L. C.Sim, P.F. Lim, P.Saravanan. Perovskite Oxide-Based Photocatalysts for Excellent Visible Light-Driven Photocatalysis and Energy Conversion. Chapitre dans plant Nanobionics, Nanotechnology in the Life Sciences, R. Prasad, Springer Nature Switzerland (2019) 35-54.
- [62].A. Halilouche, « Effet de la substitution du potassium sur les propriétés des oxydes LaCo<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> », thèse de magister, Université de Mohamed Kheider Biskra, (2015).
- [63].N. Madoui, « Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs ». Thèse doctorat, Université de Mohamed Kheider Biskra, (2017).

**Chapitre II:  
Méthode  
de  
Calcul**

## CHAPITRE II Méthode de Calcul

### II.1 Introduction

L'évolution de la technologie des ordinateurs a permis l'essor et le développement des techniques de chimie quantique avancées pour le calcul et la modélisation des propriétés physico-chimiques des matériaux. Selon l'approche adoptée. L'objectif commun à toutes les techniques est de résoudre l'équation de Schrödinger d'un système comprenant  $N$  atomes et  $N$  électrons. Il s'agit d'un problème multi-corps qui n'est résolu que moyennant un certain nombre d'approximations. Nous allons exposer dans ce chapitre la méthode de calcul ab-initio basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**), qui est largement utilisées dans les calculs, modélisations et simulations dans les domaines des nanosciences et de nanotechnologies.

### II.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité

Au cours de ces dernières années, la théorie de la fonctionnelle de la densité (connue sous l'acronyme **DFT**: Density Functional Theory) est une méthode basée sur le calcul quantique et l'électromagnétisme qui permet d'étudier les structures électronique, en principe de manière exacte, des systèmes composés de plusieurs atomes et d'en déduire leurs propriétés physico-chimiques. Elle est devenue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) [1-2].

La **DFT** trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi [3-4]. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée en supposant que la densité électronique est homogène. La précision obtenue était inférieure à celle de Hartree et Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. Dirac [2] a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

En 1964, la **DFT** est issue d'un travail de Hohenberg et Kohn [5], suivi de celui de Kohn et Sham [6]. W. Kohn a reçu le prix Nobel en 1998 [7]. La **DFT** permet d'aborder le problème de la structure électronique des systèmes ions-électrons en utilisant comme principale quantité de base la densité électronique.

La **DFT** repose sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [8], qui sont relatifs à tout système d'électrons, donc de type fermions, dans un champ externe  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$  tel que celui induit par les noyaux. Ces théorèmes sont les suivants:

### **Théorème 1**

L'énergie totale de l'état fondamental est une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  pour un potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$  donné:

$$E = E[\rho(\vec{r})] \dots\dots\dots (1)$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation donnée à cette théorie. Dans le cas d'un système composé de N électrons en interaction plongés dans le potentiel  $\rho(\vec{r})$ , l'énergie de l'état fondamental peut s'écrire:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_e[\rho(\mathbf{r})] + V_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] + V_{n-e}[\rho(\mathbf{r})] \dots\dots\dots (2)$$

On pose ( $F_{HK}$ ) la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn qui contient la fonctionnelle de l'énergie cinétique électronique et la fonctionnelle de l'énergie potentielle d'interaction entre les électrons, et est donnée comme suit:

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = T_e[\rho(\mathbf{r})] + V_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] \dots\dots\dots (3)$$

D'un autre côté, l'énergie potentielle d'interaction est exprimée en termes de densité électronique de l'état fondamental:

$$V_{n-e}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \dots\dots\dots (4)$$

Donc, la fonctionnelle de l'énergie donnée par (2), est réécrite:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \dots\dots\dots (5)$$

### **Théorème 2**

Pour un potentiel  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$  particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle; la densité qui lui est associée correspond à la densité exacte  $\rho_0(\vec{r})$  de l'état fondamental [9].

$$E[\rho_0] = \min E[\rho(\mathbf{r})] \dots\dots\dots (6)$$

#### **II.2.1 Equation de Schrödinger**

Pour étudier et expliquer les propriétés électroniques des particules constituant les différents solides, il faut utiliser la mécanique quantique qui fournit le cadre idéal à cette

étude. La description complète d'un système quantique à N électrons nécessite le calcul de la fonction d'onde correspondante  $\Psi$ . Ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps [10] qui décrit le mouvement des électrons et des noyaux.

Dans le cas d'un état stationnaire l'équation de Schrödinger indépendante du temps peut s'écrire comme suit:

$$\hat{H}_{tot}\Psi = E_{tot}\Psi \dots\dots\dots (7)$$

Dans cette équation:

$\hat{H}_{tot}$  : est l'opérateur hamiltonien du système étudié.

$\Psi$  : est la fonction propre du système.

$E_{tot}$ : représente l'énergie totale associée à ce système.

L'opérateur Hamiltonien non relativiste total ( $\hat{H}_{tot}$ ) d'un cristal est la somme de cinq termes (opérateurs décrivant l'énergie cinétique T et l'ensemble des interactions coulombiennes V) [11]. Pour un système chimique donné, le ( $\hat{H}_{tot}$ ) est un opérateur qui s'écrit sous la forme suivant:

$$\hat{H}_{tot} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} \dots\dots\dots (8)$$

Où:

$\hat{T}_n$  : est l'énergie cinétique des noyaux.

$\hat{T}_e$  : est l'énergie cinétique des électrons.

$\hat{V}_{e-e}$  : est l'énergie potentielle de répulsion électron-électron.

$\hat{V}_{n-n}$  : est l'énergie potentielle de répulsion noyau -noyau.

$\hat{V}_{n-e}$  : est l'énergie potentielle d'attraction noyau-électron.

Pour les systèmes simples (par ex: ions hydrogénoïdes), il est possible de résoudre l'équation de Schrödinger et d'étudier quelques-unes de leurs propriétés, mais pour les atomes poly-électroniques cette équation va devenir impossible à résoudre [12].

Donc, Pour résoudre l'équation de Schrödinger d'un système de particule se trouvant en interaction, alors, on a trois approximations qui s'imposent.



### II.2.1.1 L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born- Oppenheimer [13], appelée aussi approximation adiabatique, a été publiée en 1927 par Max Born et Robert Oppenheimer, elle permet d'étudier séparément les mouvements électroniques et nucléaires, en estimant que le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent que celui des électrons à cause de l'importante différence des masses mises en jeu. Le rapport de masse ( $\frac{m_e}{M_n} < 5.10^{-4}$ ). Donc, en négligeant l'effet du déplacement des noyaux. L'énergie cinétique des noyaux est négligée et l'énergie de répulsion entre noyaux est considérée comme étant constante. Le hamiltonien du système devient:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-e} (+\hat{V}_{n-n} = \hat{V}_{ext} = C^{ste}) \dots\dots\dots (9)$$

Pour des systèmes contenant deux électrons ou plus, cette approximation ne peut nous permettre de trouver une solution exacte de l'équation de Schrödinger. D'autres approximations sont nécessaires [12].

### II.2.1.2 L'approximation de Hartree

Cette approximation est introduite en 1928 par Hartree [14], elle consiste à chercher les fonctions d'onde sous forme de produit de spin-orbitales mono-électroniques supposées normalisées:

$$\Psi_i(\mathbf{r}_i) = \Psi_1(\mathbf{r}_1). \Psi_2(\mathbf{r}_2). \Psi_3(\mathbf{r}_3) \dots \Psi_N(\mathbf{r}_N) \dots\dots\dots (10)$$

L'équation de Hartree s'écrit comme suite:

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i^2 - \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \int d^3 \frac{|\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \psi_i(\mathbf{r}_i) = \psi_i \epsilon_i \dots\dots\dots (11)$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse des électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin [15].

### II.2.1.3 L'approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree a été généralisée par celle de Hartree et Fock (HF) [16] tenant compte de la corrélation entre les mouvements électroniques. La fonction d'onde est calculée par le déterminant de Slater construit sur la base des fonctions d'onde de chaque électron pour satisfaire le principe de Pauli [17]. Sa forme est donnée par la relation (12).

Il est possible, dans ce cas, d'évaluer la meilleure fonction d'onde, pour un tel système en minimisant l'énergie à l'aide du principe variationnel [15].

$$\Psi_i(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{n_e!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_2(1) & \dots & \Psi_{n_e}(1) \\ \Psi_1(2) & \Psi_2(2) & \dots & \Psi_{n_e}(2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \Psi_1(n_e) & \Psi_2(n_e) & \dots & \Psi_{n_e}(n_e) \end{vmatrix} \dots\dots\dots (12)$$

Où :

$\frac{1}{\sqrt{n_e!}}$  : est le facteur de normalisation.

Cette méthode ne peut traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules. Pour le traitement des systèmes étendus comme les solides, elle reste difficile à appliquer.

D'après les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, la résolution de l'équation de Schrödinger consiste à minimiser la fonctionnelle  $E\rho(r)$ . Donc ces deux théorèmes offrent un cadre théorique permettant de percevoir la résolution de l'équation de Schrödinger en utilisant la densité électronique  $\rho(r)$  comme variable principale [9].

**II.2.2 Les équations de Kohn -Sham**

Les équations de Kohn et Sham [18], publiés en 1965, permettent de rendre la **DFT** un outil pratique, et constituent une méthode pratique pour obtenir la densité électronique de l'état fondamental. Ils ont introduit la notion de système fictif de N électrons sans interaction ayant la même densité d'électrons dans son état fondamental  $\rho_0(r)$  en tant que système d'électrons en interaction. L'intérêt provient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle pour ce système fictif sont connues. Ce choix de système de N électrons sans interaction implique la résolution de N équations de Schrödinger mono-électroniques. Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes.

Ce sont les équations données par Kohn et Sham qui sont formellement équivalentes au principe variationnel de Hohenberg et Kohn, ces équations sont:

$$\begin{cases} V_{KS}(\vec{r}) = V_{ions}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \\ \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V_{KS}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \dots\dots\dots (13) \\ \rho(\vec{r}) = \sum_a^{occ} |\phi_i(\vec{r})|^2 \end{cases}$$

Où:

$$V_{KS}(\vec{r}) = \frac{\delta V_{eff}}{\delta \rho(\vec{r})}$$

Pour résoudre une telle équation, nous introduisons la notion de potentiel effectif, tel que:

$$V_{eff}[\rho(\mathbf{r})] = V_{ext} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \dots\dots\dots (14)$$

Avec:

$$\int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' = V_H : \text{est le potentiel de Hartree.}$$

$$V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} : \text{est le potentiel d'échange et corrélation.}$$

Avec ( $E_{xc}$ ) est l'énergie d'échange-corrélation, qui rassemble tout ce qui est inconnu dans le système, à savoir les effets des corrélations en raison de la nature quantique des électrons.

Le deuxième utilise le potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir  $\varphi_i$ .

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \dots\dots\dots (15)$$

Avec:

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext} + V_H + V_{xc} \dots\dots\dots (16)$$

La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions mono-électroniques  $\varphi_i$  [9].

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \dots\dots\dots (17)$$

### II.2.3 Résolution des équations de Kohn-Sham

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelées orbitales de Kohn-Sham écrites sous la forme:

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum c_{ij} \Phi_j(\mathbf{r}) \dots\dots\dots (18)$$

Où:

$\Phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  : sont les fonctions de base.

$C_{ji}$  : sont les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients  $C_{ji}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale et permet de simplifier les calculs pour les points de symétrie dans la première Zone de Brillouin (BZ). En utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent. Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire:

$$(\mathbf{H} - \varepsilon_i \mathbf{S}) = \mathbf{0} \dots\dots\dots (19)$$

Où:

$\mathbf{H}$  : représente l'hamiltonien.

$\mathbf{S}$  : représente la matrice de recouvrement.

La nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante:

$$\rho_{in}^{i+1} = \mathbf{1} - \alpha \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \dots\dots\dots (20)$$

Où:

$i$  : représente la  $i^{ème}$  itération.

$\alpha$  : un paramètre de mixage.

Ce processus est répété de façon itérative jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

La **figure II-1** illustre l'organigramme de la Résolution des équations de Kohn et Sham: cycle auto-cohérent.

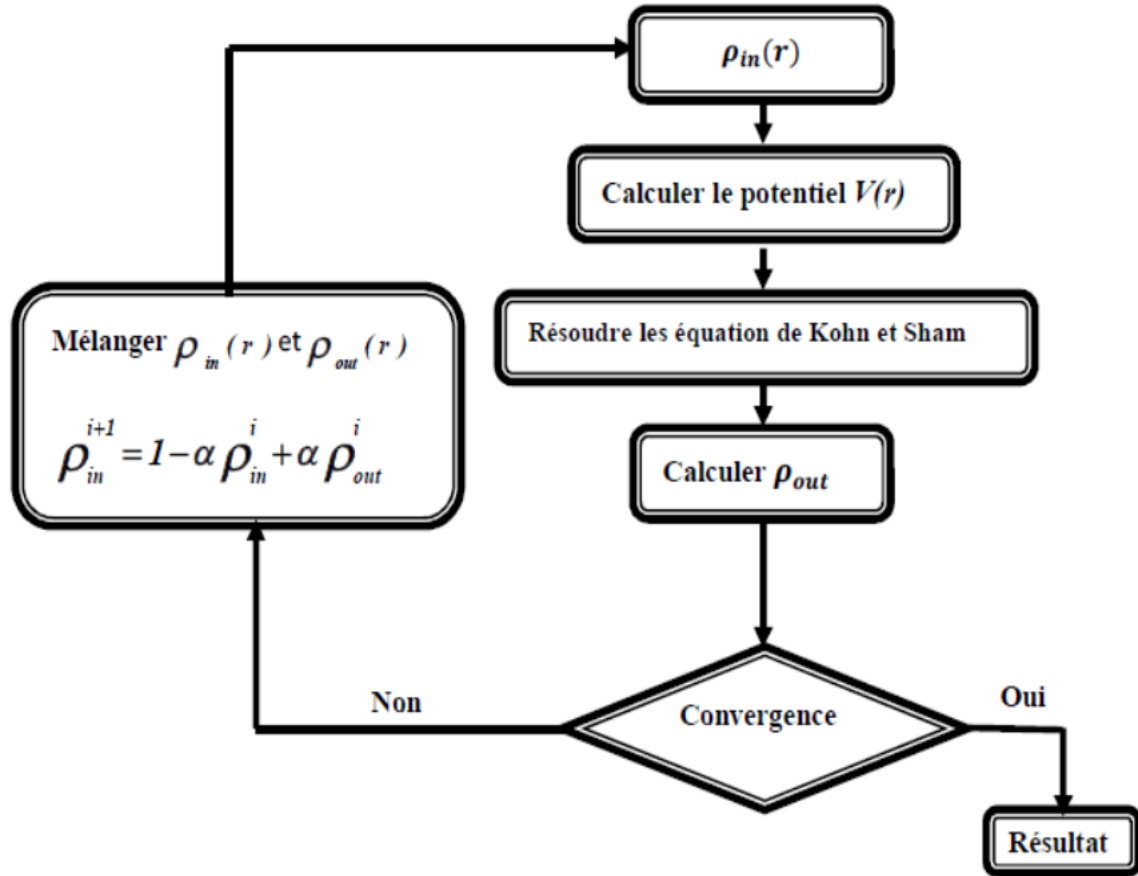


Figure II-1 : Résolution des équations de Kohn et Sham: cycle auto-cohérent [9]

**II.2.4 Potentiel d’échange et corrélation**

Il existe de nombreuses approximation de la fonctionnelle d’échange-corrélation ; elles sont désignées dans Gaussian par un groupe de lettres, en générale, la fonctionnelle d’échange-corrélation est écrite comme la somme d’une fonctionnelle d’échange et d’une fonctionnelle de corrélation, elle est donnée par la relation suivante:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = E_x[\rho(\mathbf{r})] + E_c[\rho(\mathbf{r})] \dots\dots\dots (21)$$

Avec la fonctionnelle d’échange:

$$E_x[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_1(r_1)\rho_x\rho_1(r_2,r_1)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots\dots\dots (22)$$

Et la fonctionnelle de corrélation:

$$E_c[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_1(r_1)\rho_c\rho_1(r_1,r_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots\dots\dots (23)$$

Son étude et la recherche des meilleures approximations possibles constituent une branche active de la DFT [19, 20]. Parmi les principales approximations, on peut citer:

### II.2.4.1 Approximation de la Densité Locale LDA

La LDA (Local Density Approximation) a été développée pendant les années 1960-1970 [8-21], elle consiste à considérer :

- 1- Que les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point distant de  $r$ .
- 2- Le gaz d'électrons de densité inhomogène comme localement homogène : ce qui revient à remplacer dans l'expression de l'énergie d'échange la densité  $\rho(r)$  dans un gaz d'électrons inhomogène par  $\rho = \text{constante}$  pour un gaz d'électrons homogène [11].

Dans cette approximation la densité électronique est supposée localement uniforme et peut être calculée à l'aide du gaz électronique homogène. L'énergie d'échange-corrélation peut s'écrire sous la forme:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \mathcal{E}_{XC}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \dots\dots\dots (24)$$

Avec:

$\mathcal{E}_{XC}^{LDA}$  : est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électrons homogène avec une densité constante  $\rho$ . Elle peut être écrite comme somme de deux termes : un terme d'échange:  $\mathcal{E}_X^{LDA}[\rho(r)]$ , et un terme de corrélation:  $\mathcal{E}_C^{LDA}[\rho(r)]$ .

$$\mathcal{E}_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \mathcal{E}_X^{LDA}[\rho(r)] + \mathcal{E}_C^{LDA}[\rho(r)] \dots\dots\dots (25)$$

Le potentiel d'échange-corrélation  $V_{XC}(r)$ , dans le cadre de la LDA, elle s'écrit comme suite:

$$V_{XC}^{LDA}(r) = \frac{\delta(\rho(r)\mathcal{E}_{XC}^{LDA}[\rho(r)])}{\delta\rho(r)} \dots\dots\dots (26)$$

La LDA est bien justifiée pour les solides. En effet, le modèle uniforme de gaz des électrons correspond suffisamment aux électrons de la bande de conduction d'un métal. Cette méthode fournit souvent de bonnes propriétés moléculaires (géométrie, fréquences).

Aujourd'hui, plusieurs potentiels d'échange de corrélation ont été mis au point pour la LDA. Parmi ces potentiels, Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [22] est le plus largement utilisé.

### II.2.4.2 Approximation de la densité locale polarisée en spin (LSDA)

La généralisation de la LDA est par la suite étendue à l'approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA: Local Spin Density Approximation). Dans le cas, une polarisation des spins est prise en compte. L'énergie d'échange et de corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas ( $\rho^\uparrow$  et  $\rho^\downarrow$ ) [23-24], elle s'écrit comme suite:

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int \rho(\mathbf{r}) \mathcal{E}_{XC}^{LSDA}[\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \dots\dots\dots (27)$$

**Pour le spin haut ( $\uparrow$ ):**

L'équation d'onde s'écrit:

$$[-\nabla^2 + V_{eff}^\uparrow(\mathbf{r}) - \mathcal{E}_i^\uparrow] \psi_i(\mathbf{r}) = 0 \dots\dots\dots (28)$$

Le potentiel effectif devient:

$$V_{eff}^\uparrow(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{XC}(\uparrow, \downarrow)}{\delta \rho^\uparrow(\mathbf{r})} \dots\dots\dots (29)$$

**Pour le spin bas ( $\downarrow$ ):**

L'équation d'onde s'écrit:

$$[-\nabla^2 + V_{eff}^\downarrow(\mathbf{r}) - \mathcal{E}_i^\downarrow] \psi_i(\mathbf{r}) = 0 \dots\dots\dots (30)$$

Le potentiel effectif devient:

$$V_{eff}^\downarrow(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{XC}(\uparrow, \downarrow)}{\delta \rho^\downarrow(\mathbf{r})} \dots\dots\dots (31)$$

La LSDA partage des bonnes tendances chimiques, elle est appropriée pour les systèmes à distribution électronique homogène. Par contre, d'autres propriétés physiques restent mal estimées par cette approximation. Parmi les inconvénients de la LDA /LSDA, on peut citer:

- L'énergie de cohésion des solides est régulièrement sur estimée, cette erreur augmente proportionnellement avec la diminution de la taille du système [25].
- Les longueurs de liaison à l'équilibre sont constamment sous-estimées, et l'erreur peut atteindre 10% dans les petits systèmes [11].
- La sous-estimation des gaps pour les semi-conducteurs [11].
- La sur estimation des fréquences de vibration des petits systèmes [26-27].

### II.2.4.3 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Pour pallier les défauts des méthodes LDA et LSD, l'approximation du gradient généralisé considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient, c.-à-d. Le modèle du gaz uniforme d'électrons utilisé dans la LDA (et LSDA respectivement) utilise une densité électronique uniforme et homogène ; ce qui n'est pas le cas dans la plupart des systèmes atomiques ou moléculaires, car la forme réelle de la densité d'un gaz d'électron est inhomogène.

L'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme suit:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \iiint \rho(\mathbf{r}) \mathcal{E}_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})|\nabla\rho(\mathbf{r})|] d^3(\mathbf{r}) \dots\dots\dots (32)$$

$\mathcal{E}_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})|\nabla\rho(\mathbf{r})|]$  : Energie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité inhomogène.

Ces fonctionnelles sont multiples. La partie d'échange est en général la fonctionnelle de A. D. Becke (B) [28], la partie de corrélation celle de Lee-Yang-Parr (LYP) [29], ou celle de Perdew-Wang (PW) [30-31], avec les variantes 86 et 91, d'où finalement les mots-clés BLYP, BPW86 et BPW91.

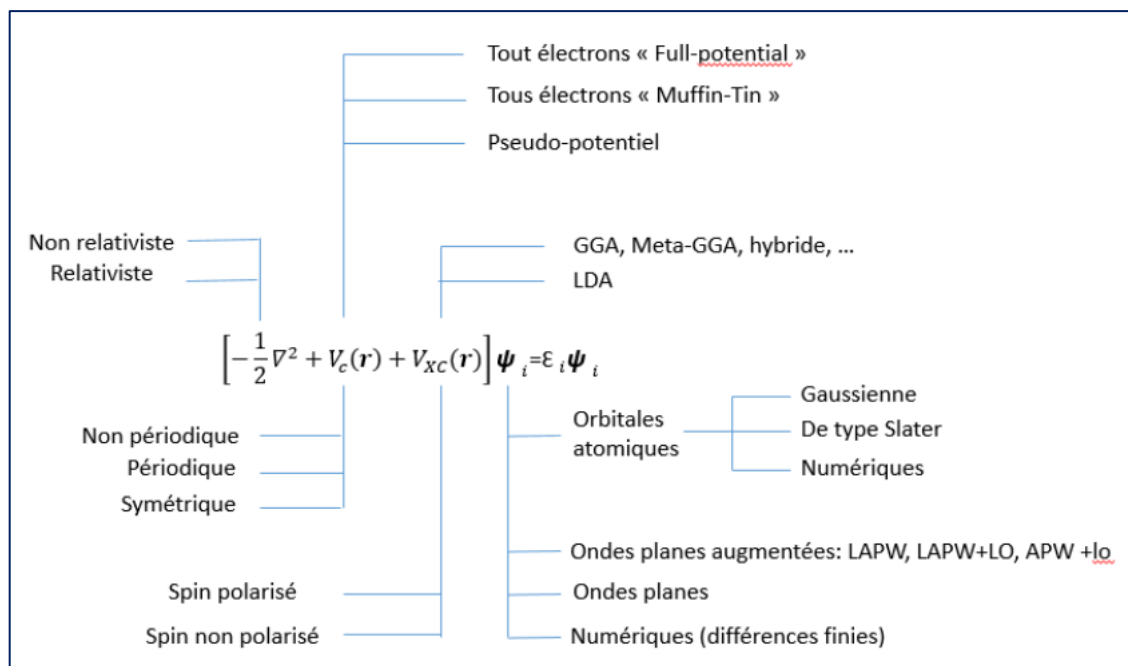
Des améliorations sont apportées par les fonctionnelles de type GGA, l'utilisation de cette approximation permet d'accroître la précision des calculs par rapport à la LDA, plus spécialement, les paramètres de maille des cristaux et les énergies de cohésion. En revanche, en raison de son caractère local, mais cette amélioration n'est pas toujours systématique. La GGA ne parvient pas à traiter correctement les systèmes caractérisés par les interactions de Van der Walls, liées à des corrélations de longue portée.

### II.2.5 Implémentation de la DFT

Les choix d'implémentation de la **DFT**, représentés sur **figure II-2**, concernent les quatre parties principales de l'équation, à savoir:

- ✚ **L'énergie cinétique**: qui peut être traitée de manière non-relativiste pour les éléments relativement légers et relativiste pour les éléments lourds.
- ✚ **Le choix du potentiel**: Qui dépend du choix de la base utilisée pour décrire le système.





**Figure II-2 :** Schéma représentant les différents choix d'implémentation de la **DFT**

### II.2.6 Pseudo potentiel et la méthode des ondes planes (PP-PW)

Dans le présent travail, les calculs ont été effectués selon l'approximation du pseudo-potential et ondes planes (**PP-PW**). Cette approximation a été introduite pour la première fois par Hans Hellmann en 1934, elle est basée sur le fait qu'une grande majorité des propriétés physico-chimiques des matériaux dépendent aux électrons de valence. C'est seuls ces électrons seront pris en compte dans la résolution des équations de Kohn-Sham.

Les électrons de valence sont les seuls à participer aux liaisons chimiques, tandis que les électrons du cœur, situés dans les couches les plus internes et proches du noyau, sont peu sensibles à leur environnement. De plus, ils sont difficiles à représenter en utilisant une base d'onde plane en raison de leurs oscillations importantes autour du noyau. Il est possible de regrouper les électrons du cœur avec les noyaux, formant ainsi des ions rigides dont les états électroniques resteront inchangés, indépendamment de l'environnement dans lequel l'atome est placé. Cela correspond à l'approximation du cœur gelé (*frozen core approximation*) [32]. On peut pousser cette idée plus loin en remplaçant l'interaction des électrons de valence avec l'ensemble « noyaux-électron de cœur » qui est beaucoup moins attractif que le potentiel créé par le noyau avec l'ensemble des électrons, on peut remplacer l'interaction des électrons de valence avec le noyau et les électrons de cœur. Ce potentiel effectif est communément appelé un pseudo-potential.

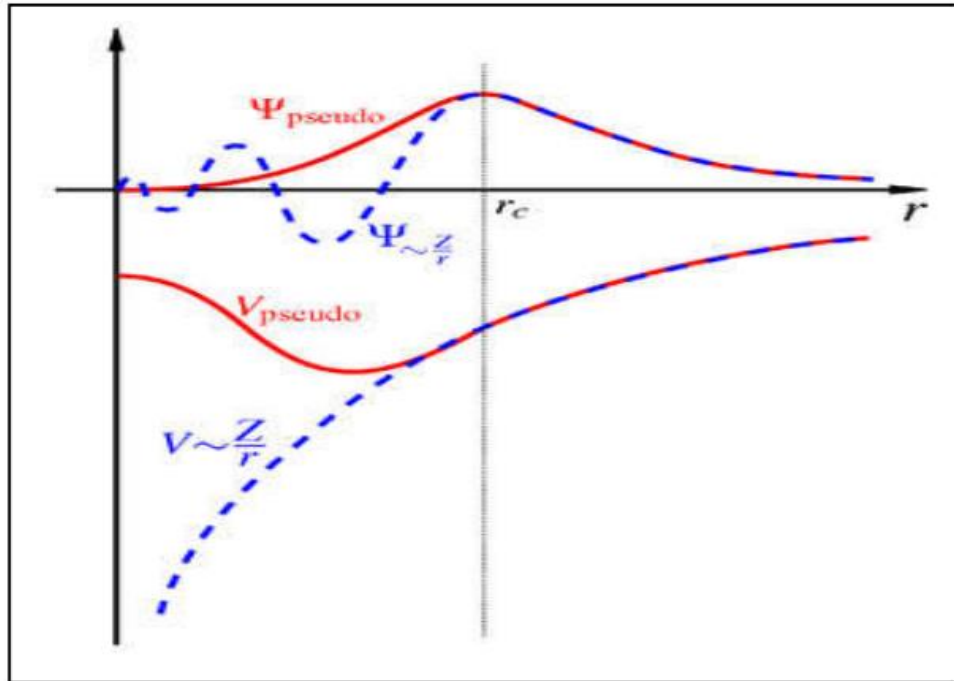


Figure II-3 : Schéma de pseudo-potential et pseudo-onde (PP-PW).

Le pseudo-potential se définit donc comme un potentiel ionique effectif relativement doux qui n'agit que sur les électrons de valence.

En pratique, les fonctions d'onde réelles  $\varphi_v$  représentant les électrons de valence qui sont appelées fonctions d'onde de valence «tous électrons», sont remplacés par des «pseudo-fonctions d'onde»  $\varphi_v^{ps}$ . Ces pseudo-fonctions d'onde sont plus lisses ou douces que celles des fonctions d'onde réelles (varient plus lentement au voisinage du cœur), et elles peuvent de ce fait être représentées par un nombre d'ondes planes très inférieur à celui qui a nécessité dans le traitement des fonctions d'onde réelles. On définit le rayon de coupure  $r_c$ , le rayon de la sphère qui délimite la région du cœur :

- À l'extérieur de cette sphère ( $r > r_c$ ), l'égalité:  $\varphi_v^{ps}(r) = \varphi_v(r)$  est imposée (c'est-à-dire les pseudo-fonctions d'onde sont identiques aux vraies fonctions d'onde au-delà de  $r_c$ ).
- À l'intérieur ( $r < r_c$ ), la forme de  $\varphi_v^{ps}$  est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dus à l'orthogonalisation des fonctions d'onde avec les états du cœur.

Le pseudo-potentiel doit vérifier un certain nombre de propriétés:

- a) Il doit être additif: c'est-à-dire il doit être la somme des pseudo-potentiels lorsque plusieurs atomes sont en présence.
- b) Il doit être transférable: c'est à dire qu'on doit pouvoir utiliser le même pseudo-potentiel dans des environnements chimiques différents. La transférabilité du pseudo-potentiel doit être vérifiée avant toute utilisation.
- c) Il doit avoir l'efficacité des calculs : c'est-à-dire la capacité du pseudo-potentiel doit être évaluée avec un effort de calculs minime, notamment par la réduction du nombre d'ondes planes nécessaires à la description des fonctions d'onde.

Ces critères permettent d'obtenir des pseudo-potentiels de bonne qualité, mais laissent une grande liberté de choix dans la région de cœur. Plusieurs méthodes ont été proposées pour générer des pseudo-potentiels, chacun imposant ses propres critères supplémentaires pour obtenir les meilleurs résultats possibles. Ces méthodes sont divisées en deux catégories : la méthode des pseudo-potentiels à norme conservée et la méthode des pseudo-potentiels à norme non-conservée (relaxée).

La méthode (**PP-PW**) nous permet de faire un calcul de structure de bandes d'énergie, d'où la détermination des propriétés physiques d'un matériau donné.

### II.3 Le code Quantum ESPRESSO

Le code Quantum ESPRESSO est une suite de codes de calcul, pour les structures électroniques et la modélisation de matériaux, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**), une base d'ondes planes et les pseudo-potentiels [33]. Cette suite de codes est construite autour de l'usage des conditions aux limites périodiques qui permet de traiter les systèmes cristallins.

Quantum ESPRESSO peut être utilisé, aussi bien pour les métaux que pour les isolants. Les cœurs atomiques peuvent être représentés par des pseudo-potentiels à norme conservés (NCPPs), Ultrasoft (USPPs), ou par des bases de type PAW (Projector-Augmented Wave). Plusieurs fonctions d'échange-corrélation sont disponibles (LDA, GGA, ou plus avancées Hubbard U corrections, méta-GGA et fonctionnelles hybrides).

Dans le chapitre suivant (III), nous avons utilisé la méthode basée sur le pseudo-potentiel (méthode Onde Plane (PW)), implémentée dans le code Quantum ESPRESSO.

## Bibliographies

- [1].C. K. Skylaris, «The Computing Modelling of Heavy Atom Chemistry». Thèse de doctorat, Université de Cambridge (1999).
- [2].C. Corminboeuf, F. Tran, J. Weber, Journal of Molecular Structure: Theochem. 762, 1, (2006).
- [3].L. H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc. 26, 376(1930).
- [4].E. Fermi, Z. Phys. 48, 73(1928).
- [5].Antonio Aliano, Giancarlo Cicero, Ab Initio DFT Simulations of Nanostructures, B.Bhushqn (ed.), Encyclopedia of Nanotechnology, 2012.
- [6].W. Kohn, L.J Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Physical Review, vol. 140, no. 4A, A1133–A1138, 1965.
- [7].W. Kohn, Nobel Lecture: Electronic structure of matter - wave functions and density functionals, Rev. Mod. Phys 71, 1253, October 1999.
- [8].P. Hohenberg, W. Kohn. Phys. Rev. B. 136, 864 (1964).
- [9].T. Lantri, « Structures Electroniques, Optiques et Magnétiques des Composés de Type Pérovskite  $AMnO_3$  (A=Ca, Sr et Ba): Etude de premier principe », Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem (2014).
- [10].E. Schrödinger, « An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules », Phys. Rev., vol. 28,p. 1049-1070 (1926).
- [11].A. Abbad, « Etude et Caractérisation des Composés Binaires, Ternaires et Quaternaires à base de Zinc et de Gallium » thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem (2014).
- [12].W. Benstaali, « Etude des Propriétés Optoélectroniques et Magnétiques des Composés  $ZnX/CdX$  Dopés par des Métaux de Transition », thèse de doctorat,

- Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem (2014).
- [13].M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys*, 87, 457 (1927).
- [14].D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc*, 24, 426(1928).
- [15].A. Zitouni, « modélisation des propriétés optoélectronique et magnétiques du semi conducteur CdTe à désordre corrélé », thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem (2014).
- [16].V.Z. Fock, *Z. Phys*, 61, 126 (1930).
- [17].J .L. Rivail, « Eléments de chimie quantique à l’usage des chimistes », interEditions/Editions du CNRS, Paris (1989).
- [18].W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A*. 140, 1133(1965).
- [19].Klaus Capelle, *A Bird’s-Eye View of Density-Functional Theory*, *Brazilian Journal of Physics*, vol. 36, n°. 4A, December, 2006.
- [20].John P. Perdew, Stefan Kurth, *Density Functionals for Non-relativistic Coulomb Systems in the New Century, A Primer in Density Functional Theory*, second Coimbra School on Computational Physics, C. Fiolhais, F. Nogueira, M. Marques (Eds.), ISSN 0075-8450, ISBN 3-540-03082-2 Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2003.
- [21].J. R. Smith, *Phys. Rev. Lett.* 25, 1023 (1970).
- [22].J .P .Perdew, al. *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [23].P. M. Marcus. *Int. J. Quant. Chem. Symp.* 1, 567 (1967).
- [24].N. Elyashar, D. D. koelling, *Phys. Rev. B*. 13, 5362 (1976).
- [25].G. Ortiz, P. Ballone. *Phys. Rev. B*. 43, 6376 (1991).
- [26].R.O. Jones, *J. Chem. Phys.* 71, 1300 (1979).
- [27].P. Ballone, G. Galli. *Phys. Rev. B*. 42, 1112 (1990).

- [28].A. D. Becke. Phys. Rev. A. 38, 3098 (1988).
- [29].C. Lee, al. Phys. Rev. B. 37, 785 (1988).
- [30].J. P. Perdew, « Electronic Structure of Solids », Ed. P. Ziesche and H. Eschrig  
Akademie Verlag, Berlin (1991).
- [31].J. P. Perdew, al. Phys. Rev. B. 54, 16533 (1996).
- [32].M. Dolg, Effective core potentials, Modern methods and algorithms of quantum  
chemistry 1 (2000) 479-508.39.
- [33].P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli,  
G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G.  
Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri,  
L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello,  
L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen,  
A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch. Quantum espresso: a modular  
and open-source software project for quantum simulations of materials. Journal of  
Physics: Condensed Matter, 21(39): 395502, 2009.

**Chapitre III:**  
**Résultats**  
**Et**  
**Discussion**

## CHAPITRE III

### III.1 Introduction

Les matériaux d'oxydes de type pérovskite ont une large gamme de propriétés intéressantes telles que la ferroélectricité, la semi-conductivité, la supraconductivité et les caractéristiques de conduction ionique, la piézoélectricité, la thermoélectricité, le ferromagnétisme et la magnéto-résistance [1-2], ce qui nous a motivé à faire une recherche théorique sur les propriétés physique de deux pérovskites  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ , et leur composé  $\text{BaSr}(\text{TiO}_3)_2$  par des calculs « *ab initio* » où sont employés pour la première fois en 1985, par R. Car et M. Parrinello [3], afin d'exploiter leur propriétés dans le domaine technologique.

Dans ce chapitre nous allons présenter notre résultats de calcul sur les propriétés physique de  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ , et leur composé  $\text{BaSr}(\text{TiO}_3)_2$ . Les résultats trouvés sont interprétés en détail et comparés avec les travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature.

### III.2 Méthode de calcul

Dans ce travail, les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des deux pérovskites  $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$  dans des deux phases cubique et tétragonale respectivement, sont calculés en résolvant les équations de Kohn-Sham, ils sont calculés par la méthode des ondes planes dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Quantum ESPRESSO (connue sous l'acronyme : **O**pen-**S**ource **P**ackage for **R**esearch in **E**lectronic **S**tructure, **S**imulation, and **O**ptimization) [4-5]. Dans nos calculs, les pseudo-potentiels utilisés sont ceux à ondes augmentées et projetées (PAW), alors que le terme d'échange et de corrélation est estimé dans l'approche du gradient généralisé de Perdew, Burke et Ernzerhof (GGA-PBEsol) [6]. Les électrons de valence sont traités selon les configurations électroniques suivantes:

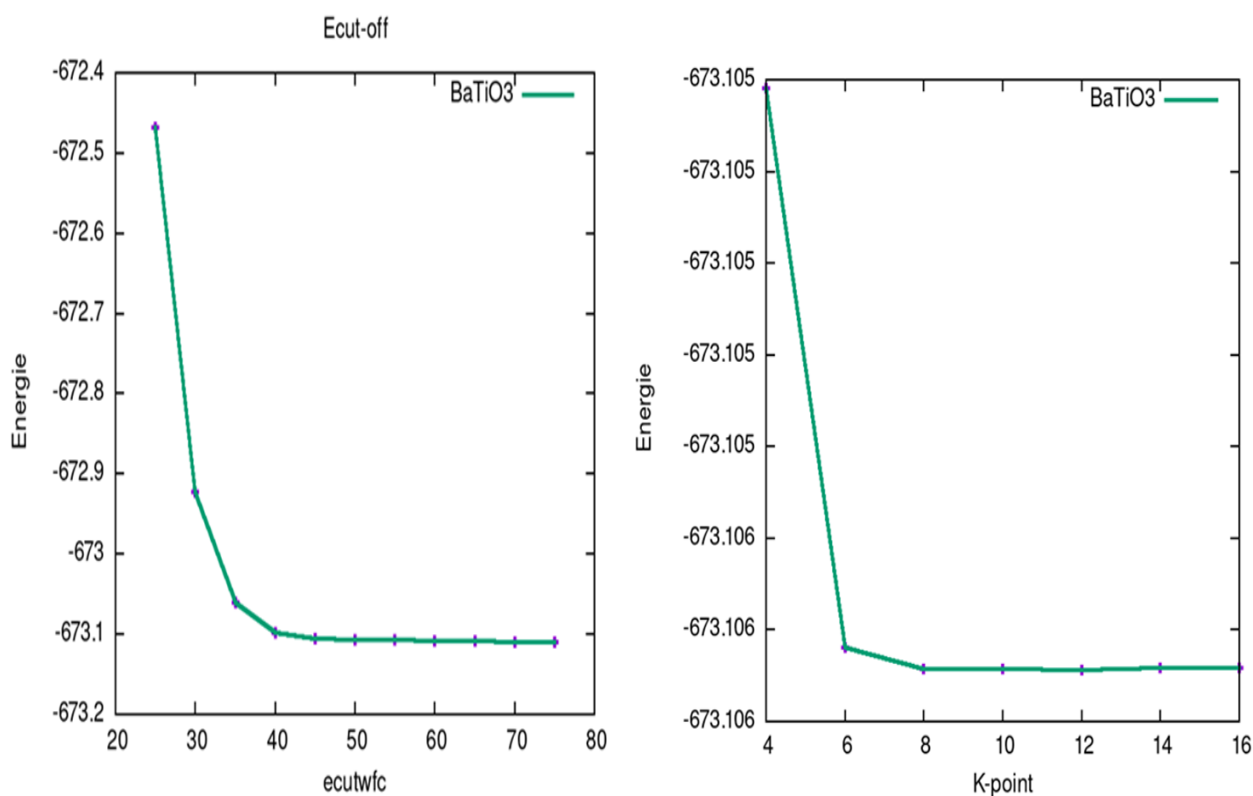
$$\text{Ba} : 5s^2 5p^6 6s^2 ; \text{Sr} : 4s^2 4p^6 5s^2 ; \text{Ti} : 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2 \text{ et } \text{O} : 2s^2 2p^4$$

Afin de garantir la fiabilité de nos résultats et en première temps, Nous avons effectué le test de convergence de l'énergie total de l'état fondamental du crystal étudié. La convergence dépend de deux paramètres ; le premier paramètre, c'est l'énergie cinétique de coupure pour les fonctions d'onde ( $E_{\text{cutwfc}}$ ), ce paramètre présente le nombre de fonctions



d'onde plane utilisées comme base de la fonction d'onde. Le deuxième paramètre, c'est le nombre de points  $k$  (vecteurs d'ondes) dans la première zone de Brillouin.

D'après les résultats de test de convergence illustrés dans la **figure III-1**, la variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points spéciaux ( $K$ -points) et en fonction du paramètre ( $E_{cutwfc}$ ). Les valeurs qui vérifient la convergence de l'énergie totale du système sont : pour une énergie cinétique de courbure ( $E_{cutwfc}$ ) sur les fonctions d'onde correspondant à 50Ry pour les  $k$ -points ( $K_x * k_y * k_z$ ) de dimension  $12 \times 12 \times 12$  dans la zone de Brillouin échantillonné par la technique de Monkhorst et Pack [7].



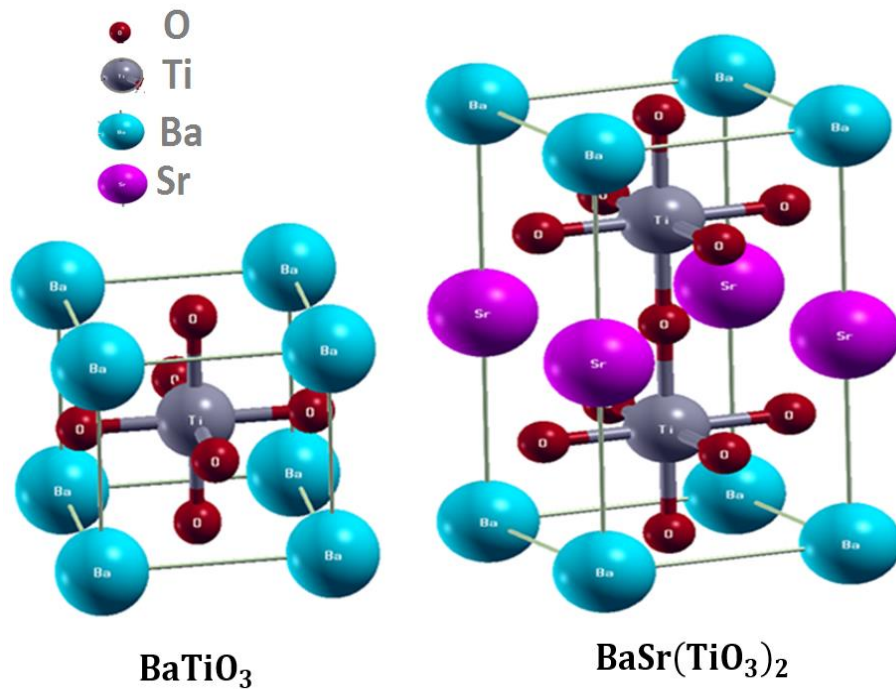
**Figure III-1** : Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre  $E_{cutwfc}$  et du nombre de  $K$ -point pour le composé  $BaTiO_3$

### III.3 Résultat et discussion

#### III.3.1 Propriétés structurales

Les structures cristallines des pérovskites  $BaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$  et leur composé  $BaSr(TiO_3)_2$  appartiennent à la famille des pérovskites de formule générale  $ABO_3$ . Nous avons étudié ces matériaux pour les deux phases structurales, la phase tétragonale dans le

groupe d'espace  $P4mm$  (N° 99) pour le  $BaTiO_3$  et  $I4/mcm$  (N° 140) pour le  $SrTiO_3$  et la phase cubique dans le groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$  (N° 221). La structure de  $BaSr(TiO_3)_2$  est une supercell de  $1 \times 1 \times 2$  de la maille élémentaire tétragonale de  $XTiO_3$  dans la phase tétragonale, la maille unitaire de ces structures est illustré dans la **figure III-2**.



**Figure III-2** : Représentation de la structure cristalline de  $BaTiO_3$  et  $BaSr(TiO_3)_2$

Pour déterminer la structure cristalline la plus stable des composés  $BaTiO_3$  et  $SrTiO_3$ , nous avons fait le calcul de l'énergie totale en fonction de volume de la cellule unitaire pour la phase cubique et la phase tétragonale, les résultats obtenus sont présentés dans les **figures III-3** et **III-4**, d'après ces figures et par la comparaison de l'énergie fondamentale, il est clair que les deux matériaux  $BaTiO_3$  et  $SrTiO_3$  sont non magnétique stables dans structure cristalline tétragonale. Pour la structure composé  $SrBa(TiO_3)_2$ , nous présentons dans la **figure III-5** la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le cas ferromagnétique (FM) (spin polarisé) et le cas non magnétique (NM), il est clair d'après cette figure et par la comparaison de l'énergie fondamentale que  $SrBa(TiO_3)_2$  est un matériaux non magnétique.

Les propriétés structurales à l'équilibre, tel que le paramètre du réseau et le module de compressibilité et sa dérivée, ont été déterminés l'ajustement des courbes de l'énergie

totale en fonction du volume par l'équation d'état de Murnaghan [8] qui donnée par la formule suivant:

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \dots \dots \dots (33)$$

Avec :

$$V = V_0 \left( 1 + \frac{B'P}{B} \right)^{\frac{1}{B}} \dots \dots \dots (34)$$

Où :

$B$  : est le module de compressibilité en (GPa).

$B'$  : Sa dérivée par rapport à la pression.

$V_0$  : est le volume d'équilibre de la maille unitaire à l'état fondamental.

$E_0$  : représente l'énergie de l'état fondamental correspondante au volume  $V_0$  qui est donnée par le minimum de la courbe  $E(V)$  de l'équation (33).

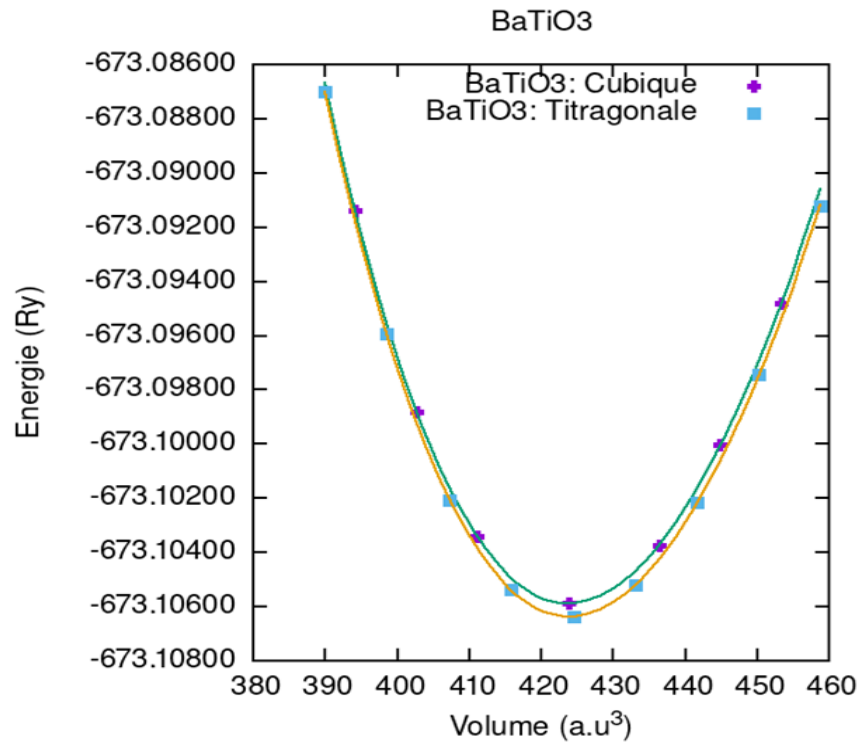
Le module de compressibilité  $B$  est déterminé par la courbure de la courbe et ceci selon l'expression :

$$B = \left( V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{V_0} \dots \dots \dots (35)$$

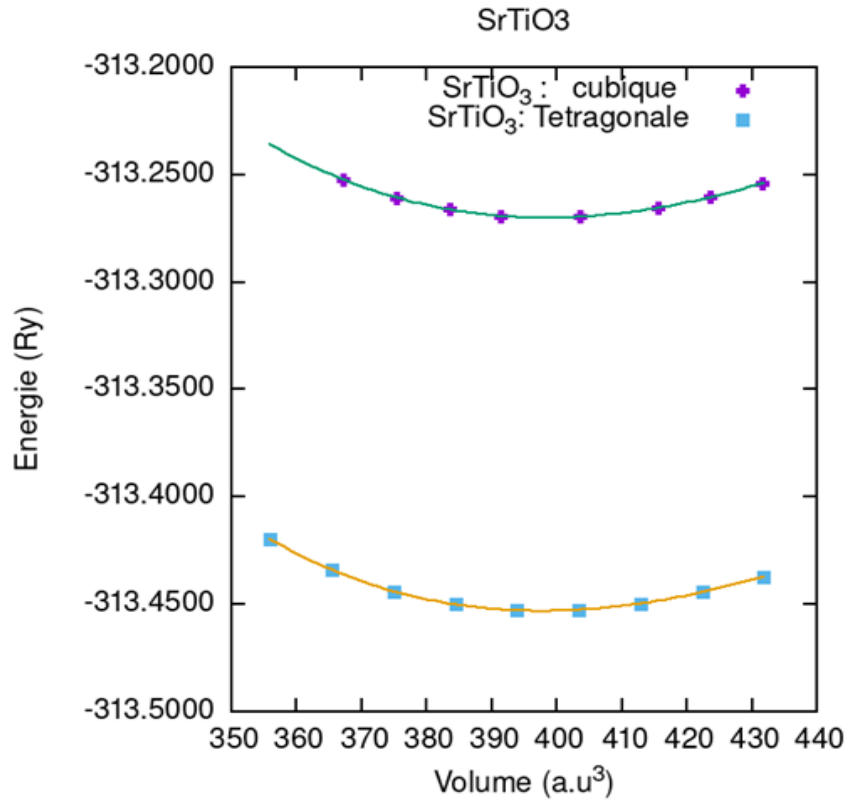
Et sa dérivée par rapport à la pression à température constante :

$$B' = \left( \frac{\partial B}{\partial P} \right)_T \dots \dots \dots (36)$$

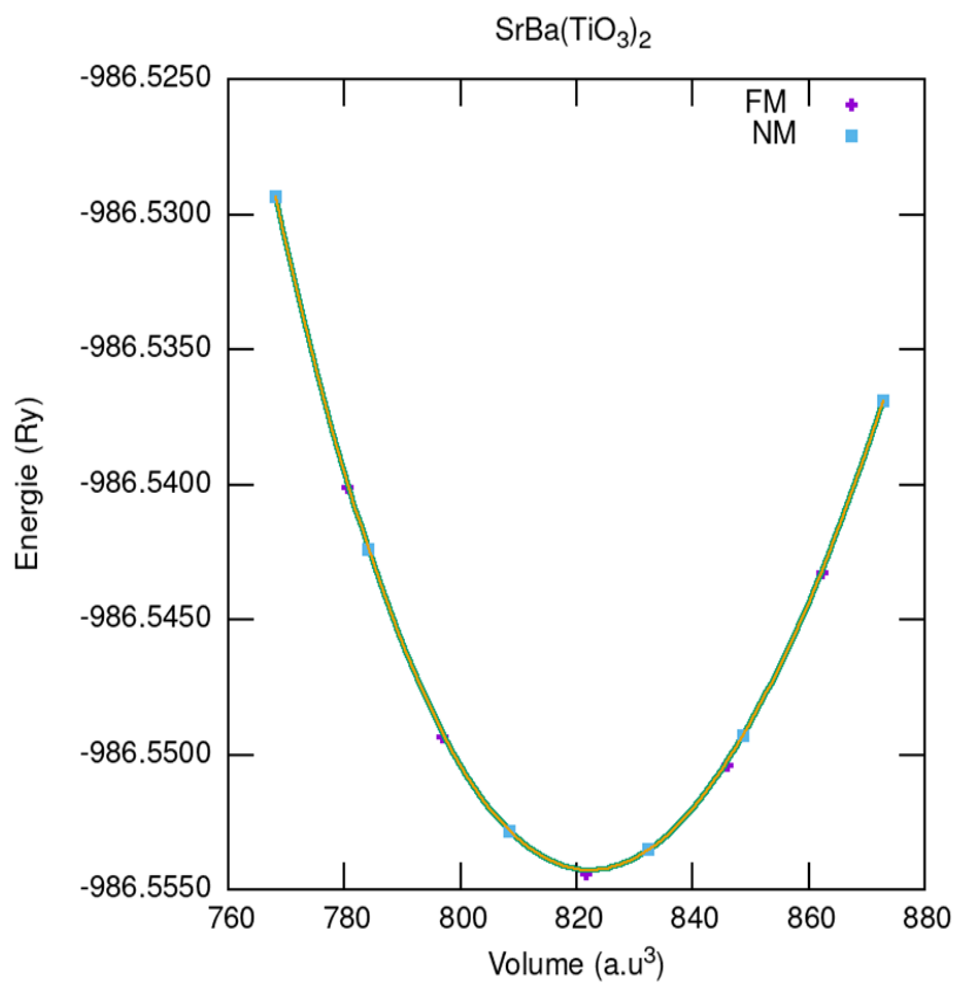
Les résultats obtenus de paramètre de réseau et de module de compressibilité ainsi que sa dérivée par rapport à la pression pour chaque composé, sont illustrés dans les **tableaux III-1** et **III-2**. Afin de confronter nos résultats avec d'autres travaux, nous avons reporté dans les deux tableaux, les résultats théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature.



**Figure III-3** : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé **BaTiO<sub>3</sub>**



**Figure III-4** : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé **SrTiO<sub>3</sub>**



**Figure III-5** : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé  $\text{SrBa}(\text{TiO}_3)_2$   
(FM état ferromagnétique, NM état nonmagnétique)

Phase Cubique ( $Pm3m$ (n° 221))					
		$\alpha_0$ (Å)	$B_0$ (GPa)	$B'_0$	Références
<b>BaTiO<sub>3</sub></b>	Notre résultat	3.975	179.10	4.49	Nos calculs
	Autres travaux Théo.	3.960	196.00		[9]
		4.030	195.00		[10]
	Autres travaux Exp.	3.973			[11]
		4.000	162.00	6.40	[12] [13]
<b>SrTiO<sub>3</sub></b>	Notre résultat	3.894	189.60	3.37	Nos calculs
	Autres travaux Théo.	3.940	169.72	4.44	[14]
		3.950	171.00	4.31	[15]
	Autres travaux Exp.	3.905			[16]
			178.80	4.31	[17]

**Tableau III-1 :** Le paramètre du réseau  $\alpha_0$ , le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée  $B'_0$  pour les composés  $BaTiO_3$  et  $SrTiO_3$  comparés à d'autres résultats.

Phase Tétragonale						
		$\alpha_0$ (Å)	$c/a$	$B_0$ (GPa)	$B'_0$	Références
<b>BaTiO<sub>3</sub></b> <i>P4mm</i> (N° 99)	Notre résultat	3.9799	0.996	178.948	4.495	Nos calculs
	Autres travaux théo.	3.994	1.011	-	-	[18]
		3.984	1.021	-	-	[19]
	Autres travaux Exp.	3.990	1.009	-	-	[11]
		3.992	1.011	-	-	[20]
	3.986	1.010	-	-	[21-22]	
<b>SrTiO<sub>3</sub></b> <i>I4/mcm</i> (N°140)	Notre résultat	3.896	0.996	184.812	4.311	Nos calculs
<b>BaSr(TiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	Notre résultat	3.941	1.988	182.126	4.443	Nos calculs

**Tableau III-2:** Le paramètre du réseau  $\alpha_0$ , le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée  $B'_0$  pour les composés  $BaTiO_3$  et  $SrTiO_3$  et  $BaSr(TiO_3)_2$  comparés à d'autres résultats.

Les paramètres du réseau ( $a_0$ ) à l'équilibre que nous avons obtenu, pour  $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$  respectivement, sont 3.974 Å et 3.893 Å dans la phase cubique, et dans la phase tétragonale sont 3.981 Å et 3.896 Å. Les valeurs du module de compressibilité ( $B_0$ ) sont 179.1 Gpa et 189.6 GPa pour  $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$  dans la phase cubique, et sont 178.8 Gpa et 184.81 Gpa dans la phase tétragonale respectivement.

Par comparaisons, pour la phase tétragonale, nous remarquons que nos résultats sur le paramètre de réseau, obtenus par l'approximation GGA-PBE<sub>SOL</sub> [6], sont légèrement inférieurs à ceux trouvés expérimentalement par les références [21-22], [11], de l'ordre 1.00% et 0.85% pour le  $\text{BaTiO}_3$ . Mais pour le  $\text{SrTiO}_3$ , dans la phase cubique, nos résultats sur le paramètre de réseau sont légèrement inférieurs aux données expérimentales par la référence [11], de 1.02%.

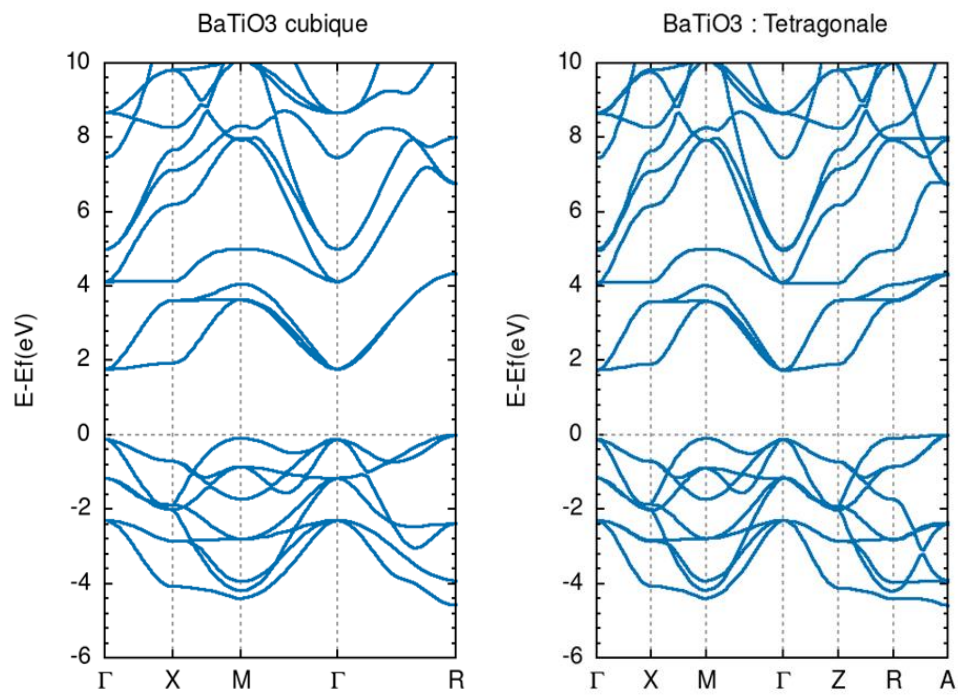
Globalement, nos résultats sont en bonne concordance avec les résultats expérimentaux [21-22].

### III.3.2 Propriétés électroniques

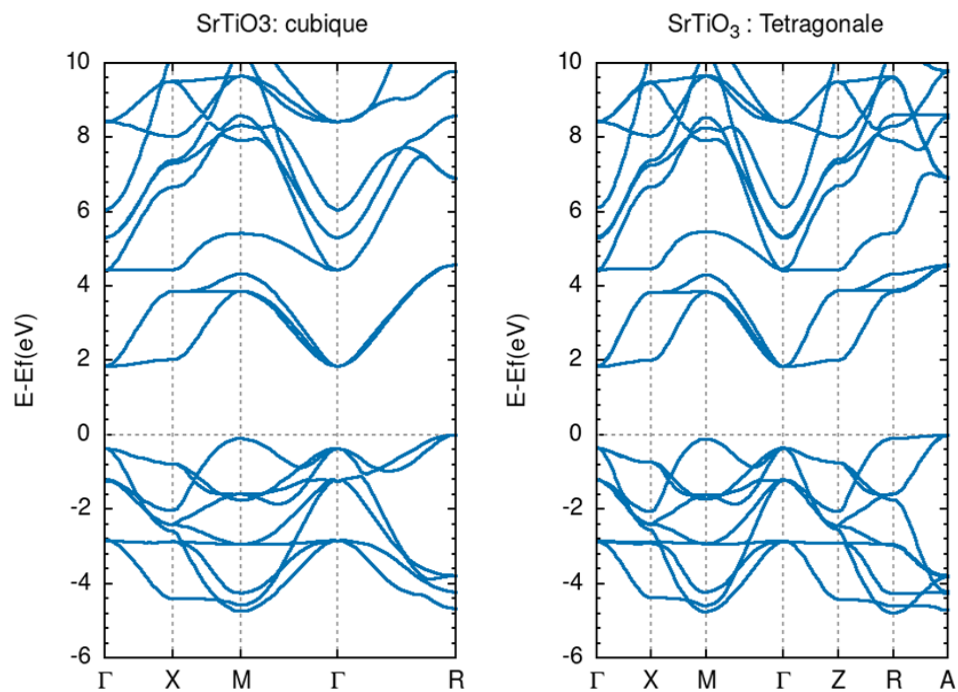
Pour comprendre la structure électronique d'un matériau, nous avons étudié la structure de bande électronique et les densités (PDOS et TDOS) et les densités des charges électroniques qui vont nous permettre d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments constituant ce matériau.

#### III.3.2.1 Structure de bande des composés $\text{BaTiO}_3$ et $\text{SrTiO}_3$

Le calcul de structure de bandes électroniques de pérovskites  $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$  ainsi que  $\text{SrBa}(\text{TiO}_3)_2$  s'effectue dans la première zone de Brillouin suivant les directions de haute symétrie. Les résultats trouvés sont représentées dans les **figures III-6, III-7 et III-8**.

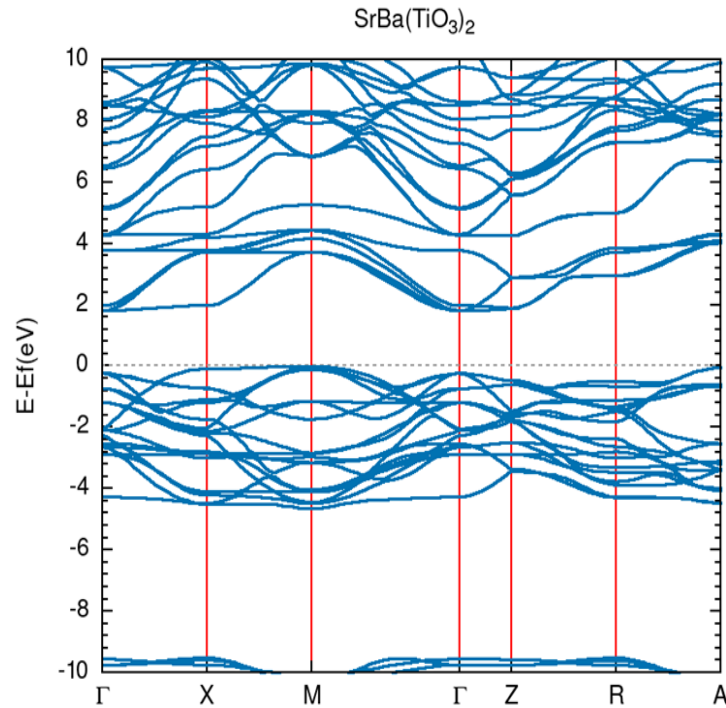


**Figure III-6** : Structure de bande du composé  $\text{BaTiO}_3$  dans la phase cubique et la phase tétragonale



**Figure III-7** : Structure de bande du composé  $\text{SrTiO}_3$  dans la phase cubique et la phase tétragonale





**Figure III-8 :** Structure de bande du composé  $SrBa(TiO_3)_2$

D'après ces figures, nous remarquons que la structure de bandes de  $BaTiO_3$  et  $SrTiO_3$  ainsi que  $SrBa(TiO_3)_2$  présente un comportement semi-conducteur pour les deux phases. Pour le  $BaTiO_3$  présente un gap énergétique indirecte  $E_g = 1.69 \text{ eV}$  selon la direction  $R \rightarrow \Gamma$  pour la phase cubique et un gap indirect  $E_g = 1.69 \text{ eV}$  Selon la direction  $A \rightarrow \Gamma$  pour la phase tétragonale. Pour le  $SrTiO_3$  présente un gap indirecte  $E_g = 1.76 \text{ eV}$  Selon la direction  $R \rightarrow \Gamma$  pour la phase cubique et un gap indirect  $E_g = 1.8 \text{ eV}$  Selon la direction  $A \rightarrow \Gamma$  pour la phase tétragonale. Alors, dans la phase tétragonale, leurs composés  $SrBa(TiO_3)_2$  présente un gap indirecte  $E_g = 1.7 \text{ eV}$  selon la direction  $M \rightarrow \Gamma$  et la direction  $A \rightarrow \Gamma$ . Les résultats obtenus pour les gaps d'énergie sont résumés dans le **tableau III-3**

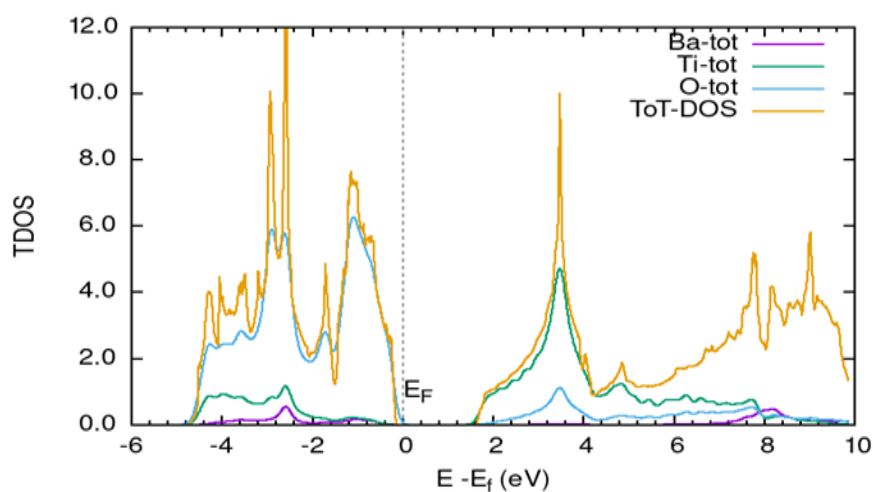
Valeurs de l'énergie du gap (eV)				
		Notre résultat	Travaux Théo.	Travaux Exp.
Phase cubique	<b>BaTiO<sub>3</sub></b>	1.69 <sup>a</sup>	1.90 <sup>b</sup>	3.20 <sup>c</sup>
	<b>SrTiO<sub>3</sub></b>	1.76 <sup>a</sup>	1.83 <sup>d</sup> 1.90 <sup>e</sup>	3.25 <sup>f</sup>
Phase tétragonale	<b>BaTiO<sub>3</sub></b>	1.69 <sup>a</sup>	1.83 <sup>g</sup> 2.00 <sup>h</sup>	2.9 <sup>i</sup>
	<b>SrTiO<sub>3</sub></b>	1.80 <sup>a</sup>	1.97 <sup>j</sup>	
	<b>SrBa(TiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	1.70 <sup>a</sup>		

<sup>a</sup> Nos calculs (GGA-PBE<sub>SOL</sub>), <sup>b</sup> Réf [23] : LCAO, <sup>c</sup> Réf [24], <sup>d</sup> Réf [25] : GGA, <sup>e</sup> Réf [25] : MBJ, <sup>f</sup> Réf [26], <sup>g</sup> Réf [27] : GGA+U ; <sup>h</sup> [28] : GGA ; <sup>i</sup> Réf [29] ; <sup>j</sup> Réf [30]

**Tableau III-3:** Valeurs de l'énergie de gap des composés *SrTiO<sub>3</sub>* ; *BaTiO<sub>3</sub>* et *SrBa(TiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>*.

### III.3.2.2 Densités d'états électroniques

La densité d'état électronique (DOS) est l'une des propriétés électroniques les plus importantes, elle explique le comportement et le caractère électronique du système. Les résultats obtenus pour les densités d'états totales et partielles (TDOS et PDOS) de BaTiO<sub>3</sub> et SrBa(TiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> par l'approximation GGA-PBE<sub>SOL</sub> [6], sont illustrés sur les **figures III-9** et **III-10**. A partir des courbes des densités partielles d'états (PDOS), nous pouvons observer que la bande de valence de BaTiO<sub>3</sub> et SrBa(TiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> est principalement dominée par l'état 2p-O (oxygène) avec une faible contribution des états 3d-Ti et 5p-Ba. Alors la bande de conduction est construite par la forte contribution de l'état 3d-Ti avec une faible contribution de l'état 2p-O.



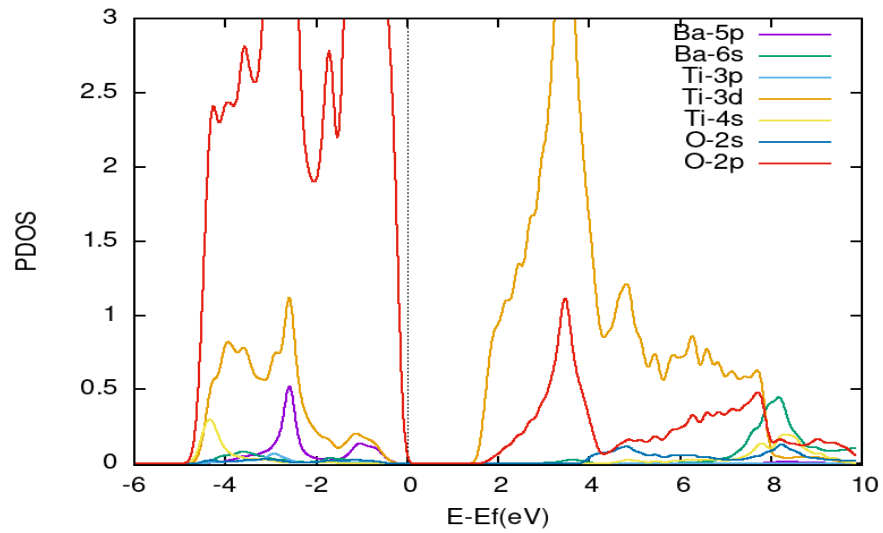


Figure III-9 : La densité des états totale et partielle de pérovskite  $BaTiO_3$  en utilisant l'approximation (GGA-PBE<sub>SOL</sub>)

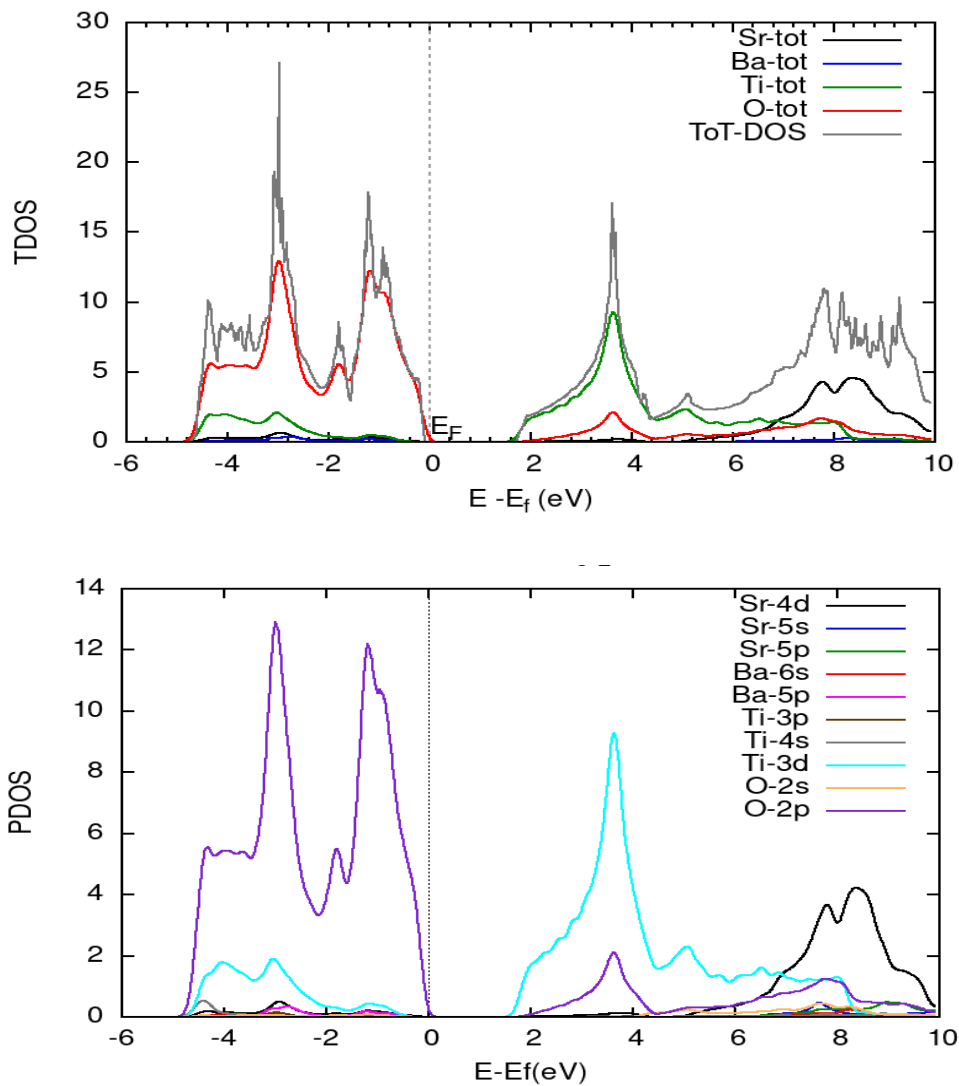


Figure III-10 : La densité des états totale et partielle de pérovskite  $SrBa(TiO_3)_2$  en utilisant l'approximation (GGA-PBE<sub>SOL</sub>)

### III.4 Propriétés élastiques

L'élasticité d'un cristal de symétrie arbitraire à une déformation infiniment petite est déterminée par les constantes élastiques [31-32]. Ces derniers forment un tenseur de rang quatre, qui peut être réduit à une matrice (6×6). En tenant compte de la symétrie des directions de la déformation ainsi qu'en utilisant la notation de Voigt [31-33], selon le principe de Neumann, la symétrie réduit le nombre d'éléments de la matrice élastique. Nos matériaux cristallisent dans une structure tétragonale du groupe d'espace  $P4mm$  (N°99) pour le  $BaTiO_3$  et  $I4/mcm$  (N°140) pour le  $SrTiO_3$ , le tenseur des constantes d'élasticité à la forme suivante :

$$C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \dots \dots \dots (37)$$

Un certain nombre de méthodes a été proposé dans la littérature pour le calcul ab-initio des modules élastiques [34-35].

Pour calculer les coefficients d'élasticités nous avons utilisés le package Elastic-1.1 [36-37] basée sur les données de sortie de code Quantum ESPRESSO [4-5]. Les valeurs des constantes élastiques  $C_{ij}$ , en (GPa), obtenues sont regroupées dans le **tableau III-4** pour nos matériaux.

	$C_{11}$ (Gpa)	$C_{12}$ (Gpa)	$C_{13}$ (Gpa)	$C_{33}$ (Gpa)	$C_{44}$ (Gpa)	$C_{66}$ (Gpa)
<b>BaTiO<sub>3</sub></b>	313.48	109.06	110.17	323.03	127.31	127.31
<b>Travaux Théo.</b>	254.80 <sup>a</sup>	158.50 <sup>a</sup>	68.00 <sup>a</sup>	118.60 <sup>a</sup>	101.40 <sup>a</sup>	104.10 <sup>a</sup>
<b>Travaux Exp.</b>	222.96 <sup>b</sup>	151.23 <sup>b</sup>	61.54 <sup>b</sup>	134.54 <sup>b</sup>	108.76 <sup>b</sup>	111.77 <sup>b</sup>
	211.23 <sup>c</sup>	160.87 <sup>c</sup>	56.00 <sup>c</sup>	127.67 <sup>c</sup>	107.56 <sup>c</sup>	114.78 <sup>c</sup>
<b>SrTiO<sub>3</sub></b>	345.27	102.94	103.53	357.22	114.43	114.41
<b>Travaux Théo.</b>	226.50 <sup>d</sup>	104.20 <sup>d</sup>	175.00 <sup>d</sup>	316.00 <sup>d</sup>	103.10 <sup>d</sup>	118.60 <sup>d</sup>
<b>SrBa(TiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	324.20	106.00	106.00	335.40	112.70	120.10

<sup>a</sup> Réf [38] ; <sup>b</sup> Réf [39] ; <sup>c</sup> Réf [40] ; <sup>d</sup> Réf [41].

**Tableau III-4** : Valeurs des constantes élastiques  $C_{ij}$  calculées pour nos composés.

D'après les résultats obtenus, nous constatons que les constantes élastiques sont positives et vérifient les conditions de stabilité mécanique des cristaux tétragonale, connue sous l'acronyme : critères de stabilité de Born [35-42] pour un system, données par :

$$\begin{cases} C_{11} > 0 ; C_{33} > 0 ; C_{44} > 0 ; C_{66} > 0 \\ C_{11} > C_{12} \\ C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0 \\ 2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13} > 0 \end{cases} \dots\dots\dots (38)$$

A partir des constantes élastiques  $C_{ij}$  on peut déterminer des propriétés élastiques très importantes tels que :

- ✚ Le module de cisaillement  $G$  (Gpa) qui mesure la résistance au mouvement du glissement des plans à l'intérieur du solide avec les plans parallèles à ces derniers.
- ✚ Le module de Young  $E$  (Gpa) qui mesure la résistance du solide au changement de sa longueur.
- ✚ Le coefficient de Poisson  $\nu$  qui permet de caractériser la traction du solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué.
- ✚ Le module de compressibilité  $B$  calculé avec GGA-PBE<sub>SOL</sub> à partir des constantes élastiques

Ces paramètres sont calculés en utilisant les équations suivantes [43-44]:

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \dots\dots\dots (39)$$

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \dots\dots\dots (40)$$

$$G = \left[ \frac{C_{44}C_{66}(C_{11}-C_{12})}{2} \right]^{1/3} \dots\dots\dots (41)$$

$$B = \frac{C_{11}+C_{12}-2C_{13}}{C_{33}-C_{13}} \dots\dots\dots (42)$$

Un autre paramètre important qui décrit la stabilité d'un matériau est le Constante de cisaillement  $C$  qui est calculée comme :

$$C = \frac{C_{11}-C_{12}}{2} \dots\dots\dots (43)$$

Nos résultats de calcul concernant le module de Young  $E$  (GPa), le module et le constante de cisaillement  $G$  et  $C$  en (GPa), le coefficient de Poisson  $\nu$  et le rapport  $B/G$

[45] pour les trois composés  $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$  et leur composés  $\text{SrBa}(\text{TiO}_3)_2$  sont illustrées dans le **tableau III-5**.

	$G$ (Gpa)	$E$ (Gpa)	$\nu$	$B/G$	$C$ (Gpa)
<b>BaTiO<sub>3</sub></b>	117.05	288.19	0.23	1.526	102.21
<b>Travaux Théo.</b>					
<b>SrTiO<sub>3</sub></b>	117.74	291.44	0.24	1.572	121.16
<b>Travaux Théo.</b>	112.23 <sup>a</sup>	277.44 <sup>a</sup>	0.24 <sup>a</sup>	1.56 <sup>a</sup>	118.79 <sup>a</sup>
<b>Travaux Exp.</b>	116.66 <sup>b</sup>	286.23 <sup>b</sup>	0.19 <sup>b</sup>	1.49 <sup>b</sup>	119.00 <sup>c</sup>
<b>SrBa(TiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	113.41	281.16	0.24	1.587	109.10

<sup>a</sup> Réf [15] : FLAPW-GGA ; <sup>b</sup> Réf [46] ; <sup>c</sup> Réf [47] ;

**Tableau III-5** : Valeurs de module et de constante de cisaillement  $G$  et  $C$ ; module de Young  $E$  ; le coefficient de Poisson  $\nu$  et  $B/G$  calculés par l'approximation GGA-PBE<sub>SOL</sub>

Du point de vue, la ductilité et la fragilité d'un matériau liée à la valeur du rapport  $B/G$  (fragile  $<1.75$  < ductile) [48], d'après les résultats dans le **tableau III-5**, on voit clairement que la valeur du rapport  $B/G$  pour les trois matériaux est en général inférieure de la valeur critique 1.75 qui sépare les comportements ductile / fragile ce qui nous permet de classer nos composés comme des matériaux fragiles. On remarque que  $B/G < 1.75$  et le coefficient de Poisson est  $0.22 < \nu < 0.25$ , d'après Frantsevich et al et Haine et al [49-50] les liaisons chimiques de nos composés sont de nature ionique.

La condition de stabilité pour un matériau solide est  $C > 0$ . Les valeurs  $C$  calculées sont de 102,21 et 121,16 et 109,1 GPa pour le  $\text{BaTiO}_3$ ;  $\text{SrTiO}_3$  et  $\text{SrBa}(\text{TiO}_3)_2$ , respectivement, ce qui satisfait que nos composés sont stables en phase tétragonale.

Nos résultats montrent aussi que le module de Young de  $\text{SrTiO}_3$  (291.44 GPa) est plus grand que celui de  $\text{BaTiO}_3$  (288.19 GPa) et donc  $\text{SrTiO}_3$  est un matériau plus dur que le  $\text{BaTiO}_3$ . Mais le module de Young de leur composée  $\text{SrBa}(\text{TiO}_3)_2$  (281.16 GPa) est plus inférieure que celui de  $\text{SrTiO}_3$  et de  $\text{BaTiO}_3$  ce qui nous permet de dire que le  $\text{SrBa}(\text{TiO}_3)_2$  est moins dur que les deux matériaux  $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$ .

### III.5 Polarisation spontanée

La piézoélectricité caractérise l'aptitude de certains matériaux cristallins de convertir une contrainte mécanique en une énergie électrique et réciproquement [50-51]. Nous avons utilisé la théorie de la phase de Berry (ou "moderne") de la polarisation [52-53] comme implémenté dans le code Quantum *ESPRESSO* [4-5] pour étudier la polarisation spontanée dans les matériaux  $\text{SrTiO}_3$ , de  $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{SrBa}(\text{TiO}_3)_2$ .

Positions atomiques de $\text{SrBa}(\text{TiO}_3)_2$				
	Sans déplacement			Avec déplacement
	x	y	z	z'
Ba	0.000	0.000	0.00	0.000
Sr	0.000	0.000	0.50	0.500
Ti	0.500	0.500	0.25	0.260
Ti	0.500	0.500	0.75	0.760
O	0.500	0.500	0.00	0.012
O	0.500	0.500	0.50	0.513
O	0.500	0.000	0.25	0.232
O	0.500	0.000	0.75	0.750
O	0.000	0.500	0.25	0.231
O	0.000	0.500	0.75	0.735

**Tableau III-6 :** Position atomique sans et avec déplacement suivant l'axe (**oz**)

Avant de calculer la phase Berry, nous avons fait un déplacement infinitésimal des positions atomiques de la structure à l'équilibre comme si on a appliqué une contrainte mécanique. Le tableau **III-6** illustre les positions atomiques des atomes Ba ; Sr ; Ti et O sans déplacement et avec déplacement suivant l'axe (**oz**). Pour une géométrie cristalline donnée, la polarisation totale **P** peut être calculée comme une somme des contributions électroniques  $\mathbf{P}_{el}$  et ioniques  $\mathbf{P}_{ion}$  [54] :

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_{el} + \mathbf{P}_{ion} \dots\dots\dots(44)$$

Les valeurs de la polarisation de nos composés sont résumées dans le tableau **III-7**. Les valeurs calculées de la polarisation spontanée pour  $\text{SrTiO}_3$  et  $\text{BaTiO}_3$  dans la direction **[001]** sont  $30.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  et  $31.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  respectivement. Pour le  $\text{SrBa}(\text{TiO}_3)_2$ , la valeur calculée de la polarisation totale dans la direction **[001]** est de  $11.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Nous notons que la polarisation totale pour le  $\text{SrTiO}_3$  et  $\text{BaTiO}_3$  est dominée par la contribution de la partie électronique, mais pour le  $\text{SrBa}(\text{TiO}_3)_2$  la polarisation totale est dominée par la contribution de la partie ionique.

	polarisation ionique $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	polarisation électronique $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	polarisation totale $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
<b>BaTiO<sub>3</sub></b>	-17.50	48.90	31.40
<b>SrTiO<sub>3</sub></b>	-17.50	48.30	30.80
<b>SrBa(TiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	07.80	3.60	11.40

**Tableau III-7** : Valeurs de la polarisation de **BaTiO<sub>3</sub>** ; **SrTiO<sub>3</sub>** et **SrBa(TiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** pour la phase ionique et la phase électronique



## Conclusion

Dans ce travail nous avons étudié théoriquement les propriétés physiques des pérovskites  $\text{XTiO}_3$  ( $\text{X}=\text{Ba}, \text{Sr}$ ) en utilisant la méthode de pseudo-potential et les ondes planes basée sur la théorie de fonctionnelle de densité, implémentée dans le code *Quantum ESPRESSO*.

Les résultats obtenus sur les propriétés structurale, électronique, élastique et magnétique des deux matériaux  $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$  et leur composé  $\text{SrBa}(\text{TiO}_3)_2$ , sont résumés par les points suivants :

- ✚ Les résultats obtenus des paramètres structuraux et mécaniques montrent une grande cohérence avec la théorie et les expériences.
- ✚ Les calculs de structure de bande électronique utilisant l'approximation GGA-PBE<sub>SOL</sub> révèlent qu'une bande interdite directe de 1,69 eV pour le  $\text{BaTiO}_3$  et une bande interdite indirecte de 1,76 eV pour le  $\text{SrTiO}_3$  dans la phase cubique, ces calculs sont en accord avec des résultats théoriques et sont meilleures que d'autres résultats expérimentaux. Pour la phase tétragonale, les calculs révèlent qu'une bande interdite indirecte de 1,69 eV pour le  $\text{BaTiO}_3$  et une bande interdite indirecte de 1,8 eV pour le  $\text{SrTiO}_3$  et une bande interdite indirecte de 1,7 eV pour le  $\text{SrBa}(\text{TiO}_3)_2$ .
- ✚ Les coefficients élastiques résultants sont positifs et satisfont aux critères de stabilité de Born. Donc, les trois matériaux sont élastiquement stables. Dans les calculs mécaniques, des valeurs plus faibles du module de cisaillement et du module de compressibilité que le module de Young indique que ces composés sont plus rigides et la valeur  $B/G$  révèle la nature fragile pour les trois matériaux. Le coefficient de Poisson, dans ces matériaux, confirme que les forces interatomiques ne sont pas des forces centrales. Donc, nos composés ont des liaisons chimiques de nature ionique.
- ✚ Par l'étude de phase Berry. Les matériaux  $\text{SrTiO}_3$  ;  $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{SrBa}(\text{TiO}_3)_2$  présentent une polarisation spontanée selon la direction **[001]**.

## Bibliographies

- [1].S. Koonce, M. L. Cohen, J. F. Schooley, W. R. Hosler, E. R. Pfeiffer, Phys. Rev. 163 (2), 380 (1967).
- [2].C. Sols, M. D. Rossell, G. Garcia, A. Figueras, G. Van Tendeloo, J. Santiso, Solid State Ionics 179, (2008).
- [3].R. Car and M. Parrinello. Phys. Rev. Len. 55:2471-2474, (1985).
- [4].Paolo Giannozzi; Stefano Baroni; Nicola Bonini; Matteo Calandra; Roberto Car; et all. "QUANTUM ESPRESSO: modular and open-source software project for Quantum simulations of materials". Journal of Physics: Condensed Matter. 21 (39): 395502. ArXiv: 0906.2569. Bibcode: 2009JPCM...21M5502G (2009). ([doi:10.1088/0953-8984/21/39/395502](https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502)).
- [5].P. Giannozzi; O. Andreussi; T. Brumme; O. Bunau; M. Buongiorno Nardelli; M. Calandra; R. Car et all . "Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO". Journal of Physics: Condensed Matter. 29 (46): 465901. arXiv: 1709.10010. Bibcode: 2017JPCM...29T5901G (2017). ([doi:10.1088/1361-648X/aa8f79](https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa8f79)).
- [6].J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rév. Lett. 77 (1996) 3865.
- [7].H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rév. B, 13 (1976) 5188.
- [8].F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 30, 244 (1944).
- [9].S. Piskunov, E. Heifets, R.I. Eglitis, G. Borstel, Compt. Mater. Sci. 29 (2004) 165.
- [10].S. Tinte, M.G. Stachiotti, Phys. Rev. B 58 (1998) 11959.
- [11].R. A. McKee, F. J. Walker et M. F. Chisholm, « Crystalline Oxides on Silicon: The First Five Monolayers », Physical Review Letters, vol. 81, no 14, 5 octobre, p. 3014-3017, 1988.

(doi [10.1103/PhysRevLett.81.3014](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.3014), Bibcode 1998PhRvL.81.3014M).

- [12].K.H. Hellwege, A.M. Hellwege (Eds), *Ferroelectrics and Related Substances*, New Series vol. 3, Landolt-Bornstein, Springer, Berlin, 1969 (group III).
- [13].Ph. Pruzan, D. Gourdain, G. C. Chervin, B. Canny, B. Couziner, M. Hanfland, *Solid State Commun.* 123 (2002) 21.
- [14].A. Boudali, M. DrissKhodja, B. Amrani, D. Bourbie, K. Amara, A. Abada, First principles study of structural, elastic, electronic, and thermal properties of SrTiO<sub>3</sub> perovskite cubic, *Physics Letters A*, Vol. 373 (2009), 879-884.
- [15].G.J. Fischer, Z. Wang, and S.-I. Karato, *Phys. Chem. Minerals* 20, 97 (1993).
- [16].T. Mitsui and S. Nomura (eds.), “Numerical Data and Functional Relations in Science and Technology-Crystal and Solid State Physics,” Springer-Verlag, Berlin, (1982).
- [17].I. R. Shein and A. L. Ivanovskii, *Physics Letters A* 371, 155 (2007) ; I.R. Shein, V.L. Kozhevnikov, and A.L. Ivanovskii, *Solid State Sciences* 10, 217 (2008) ; V. V. Bannikov, I. R. Shein, V.L. Kozhevnikov, and A.L. Ivanovskii, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*320, 936 (2008).
- [18].E. J. Baran, P. J. Aymonino, *An. Asoc. Quim. Argent.* 56, 11 (1968).
- [19].S. Aoyagi, Y. Kuroiwa, A. Sawada, I. Yamashita, T. Atake, *J. Phys. Soc. Jpn.* 71 (2002) 1218–1221.
- [20].R. A. McKee, F. J. Walker et M. F. Chisholm, « Crystalline Oxides on Silicon: The First Five Monolayers », *Physical Review Letters*, vol. 81, no 14, 5 octobre 1988, p. 3014-3017  
(doi [10.1103/PhysRevLett.81.3014](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.3014), Bibcode 1998PhRvL. 81.3014M).
- [21].S. A. T. Redfern, *J. Phys. Condens. Matter*, 8 (1996) 8267-8275.
- [22].R. H. Buttner, E. N. Maslen, *Act. Crystallogr*, B48 (1992) 644-649.

- [23].S. Piskunov, E. Heifets, R.I. Eglitis, G. Borstel, *Compt. Mater. Sci.* 29 (2004) 165.
- [24].S. H. Wample, M. Didomenico, I. Camlibel, *J. Phys. Chem. Solids* 29 (1968) 1797.
- [25].J.W. Liu, G. Chen, Z.H. Li, and Z.G. Zhang, *J. Solid State Chemistry* 179, 3704 (2006).
- [26].A. Dejneka, M. Tyunina, J. Narkilahti, J. Levoska, D. Chvostova, L. Jastrabik, and V.A. Trepakov, *Physics of the Solid State* 52, 2082 (2010)
- [27].R. Khenata et al. *Solid State Commun.* 136, 120 (2005).
- [28].Y. Li-Juan, W. Ling-Zhi et D. Shuai, *Chinese Phys. B* 24, 127702 (2015).
- [29].HF Cheng, *J. Appl. Phys.* 79, 7965 (1996).
- [30].W. Roman, V. Doris. *Phys Rev B.* 78, 104116 (2008)
- [31].J. F. Nye, *Physical Properties of crystals, Their Representation by Tensors and Matrices* Oxford Univ. Press, Oxford, USA 1985.
- [32].M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford: Clarendon, Oxford, UK, 1954).
- [33].S. Bhagavantam, *Crystal Symmetry and Physical Properties* (Academic Press, London, New York, 1996).
- [34].Y. Le Page and P. Saxe, *Phys. Rev. B* 63, 174103 (2001).
- [35].M. Born, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 36, 160 (1940).
- [36].A. H. Reshak and M. Jamal, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8, 12252 (2013).
- [37].R. Golezorkhtabar, P. Pavone, J. Spitaler, P. Puschnig, C. Draxl, *Elastic: A tool for calculating second-order elastic constants from first principles, Computer Physics Communications.* 184 (2013) 1861–1873. (<https://doi.org/10.1016/j.cpc.2013.03.010>).
- [38].VI Anisimov, F. Aryasetiawan et AI Lichtenstein, *J. Phys. Condens. Matière* 9, 767 (1997).
- [39].HM T'ut'unc'u et GP Srivastava, *Phys. Rév. B* 78, 235209 (2008).

- [40].HF Cheng, J. Appl. Phys. 79, 7965 (1996).
- [41].L. Jianping, Y. Lijun. J Allo Comp. 549, 336 (2013).
- [42].M. Born, K. Hung, Dynamical Theory of Crystals (John Wiley, New York) (1972).
- [43].J. R. Christman, *Fundamentals of Solid State Physics*, John Wiley & Sons, New York, 1988.
- [44].E. Schreiber, O. L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and their Measurement*, McGraw-Hill, New York, 1973.
- [45].S. F. Pugh, Philos. Magn. 45, 823 (1954).
- [46].R.O. Bell and G. Rupprecht, Elastic Constants of Strontium Titanate, Phys. Rev. 129 (1963), 90.
- [47].Landolt-B $\ddot{u}$ cher, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology -New Series, Ornstein Group III Condensed Matter, vol 36, subvol V (Berlin: Springer) chapter 1A (Simple Perovskite-Type Oxides) (2002) , 116–47.
- [48].S.F. Pugh, XCII. 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 (1954) 823-843.  
(<https://doi.org/10.1080/14786440808520496>).
- [49].I.N. Frantsevich, F.F. Voronov, S.A. Bokuta, Elastic constants and elastic moduli of metals and insulators hand-book., Naukuva Dumka, Kiev, 1983, 1983.
- [50].J. Haines, J. Léger, G. Bocquillon, Synthesis and Design of Superhard Materials, Annu. Rev. Mater. Res. 31(2001)1-23.  
(<https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.31.1.1>).
- [51].Jaffe, B. Piezoelectric ceramics. London: Academic Press, p.317, 1971.
- [52].R. D. King-Smith and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 47, 1654 (1993).

Bibliographie:

---

[53].D. Vanderbilt and R. D. King-Smith, Phys. Rev. B 48, 4455 (1993).

[54].R. Resta, J. Phys. Condens. Matter 22, 123201 (2010).