

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE  
N° d'ordre : Ph Mat09/2019



DOMAINE : Sciences de la matière.  
FILIERE : Physique.  
OPTION : Sciences des Matériaux.

Mémoire présenté pour l'obtention  
Du diplôme de Master Académique

Par: KHAIAT Mohamed

Intitulé

**Etude ab-intio principes des propriétés  
structurales, élastiques et thermodynamiques  
de pérovskite  $\text{SrTiO}_3$  de type-cubique**

Soutenu le 26 / 06 /2019 devant le jury composé de:

SAIB Salima	Université de M'sila	Président
BENYETTOU Samia	Université de M'sila	Rapporteur
FERAHTIA Samia	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2018/2019

# *Remerciements*

*Je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir donnée courage, patience et force durant toutes ces années d'étude.*

*Je tiens à témoigner à mon directeur de mémoire « Madame. BENYETTOU Samia » de toute ma gratitude et à lui exprimer mes profonds remerciements de m'avoir permis de profiter de son savoir et de ses conseils judicieux. Je le remercie infiniment pour son soutien, sa patience et son suivi permanent jusqu'à l'aboutissement de ce travail.*

*J'aussi remercie les membres du jury, Madame SAIB Salima, Professeur à l'Université de MOHAMED Boudiaf de M'sila et Madame FERAHTIA Samia, maître de conférences "B" à l'Université de MOHAMED Boudiaf de M'sila, d'avoir accepté d'évaluer ce travail.*

*Je tien à exprimer tous respect à mes parents et mes sœurs qui m'ont toujours encouragé.*

*Mes remerciements vont également à tous les professeurs du département de physique.*

*Je me saurais aussi oublier mes amis et mes collègues, ainsi tous ceux qui ont participé de loin ou de près et qui nous ont aidés pour L'élaboration de ce mémoire.*

*Pour finir, je remercie ma famille pour leurs encouragements.*

# *Dédicaces*

*Je commence mon dédicace pour remercier **ALLAH**, Parce qu'il ma guidé dans ma  
carrière et ma Donne une forte volonté pour terminer*

*Mes études.*

*Je dédie ce modeste travail en signe de reconnaissance et de respect :*

*A mon père et ma mère ,Allah yahfadhoum .*

*A mes chers frères et sœurs.*

*A toute ma famille KHAIAT.*

*A mes amis et tous collègues de promotion 2019 du Master.*

*A tous mes voisins.*

*A tous les professeurs et les enseignant de département physique.*

*Et à tous qui me connaissent.*

***KHAIAT MOHAMED***

## Sommaire

<i>Dédicace</i>	
<i>Remerciement</i>	
<i>Liste des figures</i>	
<i>Liste des tableaux</i>	
<i>Introduction générale</i>	<b>01</b>
<i>Références Bibliographiques</i>	<b>04</b>
<b>CHAPITRE I</b>	
<i>Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</i>	
<i>I. Introduction</i>	<b>05</b>
<i>I.1 L'équation de Schrödinger</i>	<b>05</b>
<i>I.1.1. Approximation de Born-Oppenheimer (approximation adiabatique)</i>	<b>07</b>
<i>I.1.2. Approximation de Hartree</i>	<b>08</b>
<i>I.1.3. Approximation Hartree-Fock</i>	<b>09</b>
<i>I.2. Théorie de la Densité Fonctionnelle (DFT)</i>	<b>11</b>
<i>I.2.1. La densité électronique</i>	<b>13</b>
<i>I.2.2. Théorème de Hohenberg-Kohn</i>	<b>13</b>
<i>I.2.2.1. Premier postulat du théorème de Hohenberg-Kohn</i>	<b>14</b>
<i>I.2.2.2. Le deuxième théorème (principe variationnel)</i>	<b>15</b>
<i>I.2.3. Approche de Kohn-Sham</i>	<b>16</b>
<i>I.3. Potentiel d'échange et corrélation LDA et GGA</i>	<b>18</b>
<i>I.3.1. Approximation de la densité locale LDA</i>	<b>18</b>
<i>I.3.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)</i>	<b>19</b>
<i>Références Bibliographiques</i>	<b>20</b>
<b>CHAPITRE II</b>	
<i>Méthode des pseudo-potentiels et ondes planes</i>	
<i>II. Introduction</i>	<b>21</b>
<i>II.1. Méthode de pseudo-potentiel</i>	<b>21</b>
<i>II.1.1. Théorème de Bloch</i>	<b>21</b>
<i>II.1.2. Une base d'onde plane</i>	<b>22</b>
<i>II.1.3. Le pseudo-potentielle</i>	<b>23</b>

<i>II.1.4. Construction d'un pseudo-potentiel</i>	<i>23</i>
<i>II.1.5. Le pseudo-potentielle à norme conservée</i>	<i>24</i>
<i>II.1.6. Quelque exemple de pseudo-potentielle à norme conservée</i>	<i>25</i>
<i>II.1.6.1. Pseudo-potentielle de Troulier-Martins</i>	<i>25</i>
<i>II.1.6.2. Hartwigzen-Geodcker Hutter pseudo-potentielle</i>	<i>26</i>
<i>II.1.7. Intégration sur la zone de Brillouin et point Spéciaux</i>	<i>27</i>
<i>Références Bibliographiques</i>	<i>28</i>
<b>CHAPITRE III</b>	
<b>Résultats et discussions</b>	
<i>III. Introduction</i>	<i>29</i>
<i>III.1 Détails et techniques de travail</i>	<i>30</i>
<i>III.2. Test de convergence</i>	<i>31</i>
<i>III.2.1 Convergence de Ecut et NK-point</i>	<i>31</i>
<i>III.3 Calcul des propriétés structurales de composé SrTiO<sub>3</sub></i>	<i>32</i>
<i>III.4 Calcul des propriétés élastiques de composé SrTiO<sub>3</sub></i>	<i>36</i>
<i>III.4.1 Introduction</i>	<i>36</i>
<i>III.4.2 Calcul des propriétés mécaniques de composé SrTiO<sub>3</sub></i>	<i>38</i>
<i>III.5 Calcul des propriétés Propriétés thermodynamiques de composé SrTiO<sub>3</sub></i>	<i>42</i>
<i>III.5.1 Introduction</i>	<i>42</i>
<i>III.6.2 Paramètre de maille sous température</i>	<i>42</i>
<i>III.5.3 Module de compressibilité</i>	<i>43</i>
<i>III.5.4 La capacité calorifique à volume constante <math>C_V</math> et à pression constante <math>C_P</math> de SrTiO<sub>3</sub></i>	<i>44</i>
<i>III.5.5 L'entropie du système S</i>	<i>47</i>
<i>III.5.6 Coefficient d'expansion thermique</i>	<i>48</i>
<i>Références Bibliographiques</i>	<i>49</i>
<i>Conclusion générale</i>	<i>52</i>

N <sup>o</sup>	Liste des Figures	Page
<b>CHAPITER I : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</b>		
01	<b>Figure I.1</b> Le cycle auto-cohérent de la résolution des équations de KS et DFT	12
<b>CHAPITRE II : Méthode des pseudo- potentiels et ondes planes</b>		
02	<b>Figure II.1</b> Différence entre potentiel atomique et pseudo potentiel.	23
03	<b>Figure II.2</b> Pseudisation des fonctions d'onde des électrons de valence et du potentiel	25
<b>CHAPITRE III : Résultats et discussions</b>		
04	<b>Figure III.1</b> Représentations de la structure pérovskite cubique $ABO_3$	30
05	<b>Figure III.2</b> Convergence de l'énergie totale de $SrTiO_3$ en fonction de l'énergie de coupure ( $E_{cut}$ ) pour NK-point (4x4x4) : a) GGA      b) LDA	33
06	<b>Figure III.3</b> Convergence de l'énergie totale de $SrTiO_3$ en fonction du nombre de point K pour $E_{cut} = 110$ :  (a) GGA      (b) LDA	33
07	<b>Figure III.4</b> Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé $SrTiO_3$ en utilisant les deux approximations GGA et LDA.	34
08	<b>Figure III.5</b> La variation relative des paramètres de maille de $SrTiO_3$ en fonction de la température pour les deux approximations GGA et LDA.	43
09	<b>Figure III.6</b> La variation relative du module de compression $\beta_0$ de $SrTiO_3$ en fonction de la Température pour les deux	44

	<i>approximations GGA et LDA.</i>	
10	<b>Figure III.7</b> <i>Changement de la capacité calorifique à volume constante (<math>C_V</math>) de <math>SrTiO_3</math> en fonction de la température pour les deux approximations GGA et LDA.</i>	45
11	<b>Figure III.8</b> <i>Changement de la capacité calorifique à pression constante (<math>C_P</math>) de <math>SrTiO_3</math> en fonction de la température pour les deux approximations GGA et LDA.</i>	46
12	<b>Figure III.9</b> <i>Variation de l'entropie <math>S</math> par rapport à la température pour le composé <math>SrTiO_3</math> pour les deux approximations GGA et LDA.</i>	47
13	<b>Figure III.10</b> <i>La variation du coefficient d'expansion thermique <math>\alpha</math> de <math>SrTiO_3</math> en fonction de la Température pour les deux approximations GGA et LDA.</i>	48

N <sup>o</sup>	<i>Liste des Tableaux</i>	Page
<b>CHAPITRE III : Résultats et discussions</b>		
01	<b>Tableau III.1</b> Les valeurs de convergence de SrTiO <sub>3</sub> par les approximations GGA et LDA.	32
02	<b>Tableau III.2</b> Constante de réseau $a_0$ , le module de compression $B_0$ et sa dérivée par rapport à la pression $B_0'$ de SrTiO <sub>3</sub> en utilisant les deux approximations GGA et LDA.	35
03	<b>Tableau III.3</b> Les constantes élastiques $C_{11}$ , $C_{12}$ et $C_{44}$ de SrTiO <sub>3</sub> en utilisant les deux approximations GGA et LDA.	38
04	<b>Tableau III.4</b> Le facteur de compressibilité $B_0$ (GPa), l'anisotropie ( $A$ ), le module de cisaillement $G$ (GPa), le module de Young $E$ (GPa), le coefficient de poisson $\nu$ , le rapport $B/G$ et le module de cisaillement $C'$ (GPa) de SrTiO <sub>3</sub> pour la structure perovskite en utilisant les deux approximations GGA et LDA.	41

***Introduction  
générale***

*Introduction*  
*générale*

## *Introduction générale*

Les méthodes de simulation ont joué un rôle très nécessaire pour la détermination des différents propriétés; elles ont, en effet, donné une nouvelle dimension à la réalisation scientifique de nombreux phénomènes physiques et chimiques. Aujourd'hui il ya plusieurs méthodes qui représente un outil de base pour le calcul des différentes propriétés des systèmes les plus complexes parmi ces méthodes la méthode de calcul ab-initio, parfois ces méthode ont pu remplacer les expériences qui sont très difficile à réaliser et très couteuses. Ceci a permis de mieux comprendre l'organisation de la matière à l'échelle atomique, mais aussi la création d'un grand nombre de matériaux utilisés actuellement dans l'industrie, et une grande rapidité de calcul des propriétés de nombreux matériaux.

L'avancement technologique ces dernières années a mené au développement des matériaux cristallins avec certaines qualités désirées permettant leurs applications dans les secteurs comme l'électronique (optoélectronique), spintroniques, médecine, super conductivité, nucléaire et résonance d'électron, recherche moléculaire de structure, photoniques et photovoltaïques. Certains de ces matériaux cristallins sont spécifiquement employés dans la fabrication des diodes, des redresseurs, des cellules photovoltaïques, des scintillateurs, des mètres de Gauss, et des compteurs des particules. Parmi ces matériaux cristallins, les semi-conducteurs sont de grand intérêt parce que leurs propriétés peuvent être facilement modifiées ou augmentées en enduisant, de ce fait en les permettant avoir un éventail d'applications possibles [1].

En vertu de leurs propriétés, les pérovskites  $ABO_3$  forment une classe de matériaux de grande valeur technologique dans de nombreux domaines d'application mémoires non volatiles, mémoires à accès aléatoire (DRAM), doubleurs de fréquences, condensateurs, sonars piézoélectriques, capteurs ultrasoniques, technologie de puissance ,radio communication, médecine, dispositifs piézoélectriques de surveillance et de sécurité L'utilisation des Oxydes pérovskites dans les applications technologiques s'accompagne naturellement d'un intérêt sans cesse renouvelé pour la connaissance des propriétés de cette famille de matériaux.

Les oxydes type pérovskite qui présentent de fortes activités catalytiques dans divers champs d'applications et une stabilité thermique élevée sont considérés comme de

catalyseurs potentiels en substitution aux métaux nobles tels que le platine et le palladium[2].

Les matériaux ferroélectriques à base de titanates présentent une caractéristique remarquable qui les destine à des applications de composants hyperfréquences pour la microélectronique et les télécommunications (condensateurs et résonateurs accordables, déphaseurs, etc.). Les performances requises telle que : pertes diélectriques faibles, permittivité élevée et stabilité thermique jusqu'aux hyperfréquences, imposent d'améliorer les propriétés diélectriques des composés à base de titanate de baryum, de strontium, de calcium et de magnésium ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$  et  $\text{MgTiO}_3$ ) [3].

La puissance des calculs ab-initio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964) [4], qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique. Parmi les méthodes ab-initio, la méthode est l'une des plus précises, actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT).

L'objectif de cette thèse est de mettre en évidence par simulation numérique les propriétés structurales, élastiques et thermodynamique de pérovskites de titanate de strontium ( $\text{SrTiO}_3$ ) dans la phase cubique. Afin de réaliser ce travail nous avons utilisé le code de calcul ABINIT qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation de la densité locale (LDA) pour le traitement de l'interaction d'échange et de corrélation. Ainsi, nous avons utilisé et la méthode de la théorie des perturbations de la densité fonctionnelle (DFPT) pour étudier les propriétés élastiques. Les propriétés thermodynamiques ont été explorées avec le programme GIBBS qu'est basé sur le modèle quasi harmonique de Debye). La méthode ab initio que nos avons utilisé dans ce mémoire est la méthode du pseudo potentiel et onde plane (PP-PW). La plupart des méthodes ab initio ,sont basées sur la DFT qui est une méthode appropriée à la modélisation des solides, par la simplification remarquable qu'elle apporte aux équation de la mécanique quantique

Ce manuscrit est organisé de la manière suivante :

L'introduction de cette thèse a été consacrée à faire apparaître l'importance technologique des composés pérovskites  $ABO_3$  et l'intérêt de la simulation numérique.

Le premier chapitre nous rappelle les principes de la densité (DFT). Dans ce chapitre nous avons traité le problème de résoudre l'équation de Schrödinger. On a commencé par l'approximation de Born Oppenheimer qui néglige les masses des noyaux pour résoudre l'équation de Schrödinger puis l'approximation Hartree-Fock des électrons indépendants émergeant dans un potentiel moyen, ensuite nous faisons intervenir le concept de fonctionnelle de densité électronique (DFT). Nous introduisons par la suite les approximations utilisées pour traiter les potentiels d'échange et de corrélation telles que la densité locale (LDA) et le gradient généralisé (GGA).

Le deuxième chapitre présente une description plus détaillée de la méthode des pseudo-potentiels et ondes planes implémentée dans le code Abinit.

Le troisième chapitre démontre nos résultats numériques obtenus concernant les propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques de  $SrTiO_3$ , leurs interprétations, et leurs comparaisons avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature.

Finalement le mémoire est terminé par une conclusion générale.

***Références Bibliographiques***

- [1] F.I. Ezema, U. O. A. Nwankwo, Digest J. Nanomat. Biostruc. 5 (2010), 981.
- [2] R. Hoffmann, J. Chem. Phys 39 (1963), p1397.
- [3] C. Calberg, S. Blacher, F. Gubbels, F. Brouers, R. Deltour, R. Jérôme, Electrical and dielectris properties of carbon black filled co-continuous twophase polymer blends, J. Phys. D:Appl. Phys.32 (1999), 1517-1525.
- [4] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc (London) 123 (1929), 714.

# ***CHAPITRE I***

## ***Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)***

## I. Introduction

Initiée en 1926 par Thomas et Fermi la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est l'une des méthodes quantiques les plus couramment utilisées dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique pour la détermination de la structure électronique de la matière. C'est une méthode dite du premier principe. En effet, elle repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées, indépendantes des mesures expérimentales : pour un système donné à plusieurs corps, elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger sans introduction de paramètres ajustés par l'expérience. Pour ce faire, elle a recourt à des approximations comme par exemple l'approximation de Born-Oppenheimer et elle repose sur un certain nombre de résultats formels essentiellement les théorèmes de Hohenberg, Khon et Sham [1,2].

### I.1.L'équation de Schrödinger

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions(noyaux)lourds de charge positive et les électrons légers de charge négative. Le problème général est d'essayer de calculer toutes les propriétés de ces particules (ions +électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation d Schrödinger:

$$H\psi = E\psi \quad (\text{I.1})$$

Tel que E est l'énergie totale du système, décrit par la fonction d'onde  $\Psi$  du cristal. H est l'opérateur hamiltonien exact d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons) [3].

$$H_{tot} = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N} \quad (\text{I.2})$$

$$\psi = \left[ -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \quad (\text{I.3})$$

Dans laquelle les termes  $T_e$ ,  $T_N$ ,  $V_{e-e}$ ,  $V_{N-N}$ ,  $V_{e-N}$  correspondent respectivement :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i \quad (\text{est l'énergie cinétique des électrons})$$

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k \quad (\text{est l'énergie cinétique des noyaux})$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{Interaction répulsive électron-électron})$$

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{I,L} U_{IL} = \frac{1}{2} \sum_{I,L} \frac{e^2 Z_I Z_L}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_I - \vec{R}_L|} \quad (\text{Interaction répulsive noyaux-noyaux})$$

$$V_{e-N} = \sum_{i,k} U_{ik} = \sum_{i,k} \frac{e^2 Z_k}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad (\text{Interaction attractive noyaux-électron})$$

$e$  : la charge de l'électron.

$m$  : la masse de l'électron.

$M$  : masse de noyau.

$\vec{r}_i, \vec{r}_j$  : définissent les positions des électrons (i) et (j), respectivement

$\vec{R}_i, \vec{R}_k$  : définissent les positions des noyaux (k) et (l), respectivement.

$Z_k, Z_l$  : sont les nombres atomiques des noyaux (k) et (l), respectivement.

### I.1.1. Approximation de Born-Oppenheimer (approximation adiabatique)

L'approximation de Born- Openheimer [4] est la base de beaucoup de calculs en physique de la matière [5,6]. Cette approximation revient à séparer les mouvements des électrons de ceux des noyaux. Elle est justifiée par la masse relativement élevée du noyau par rapport à celle de l'électron (masse du proton environ 2000 fois grande que celle de l'électron).

Dans le cadre de cette approximation, on étudie le mouvement des électrons dans le champ moyen des noyaux supposés fixes.

On écrit la fonction d'onde sous la forme d'un produit d'une fonction d'onde nucléaire et d'une fonction d'onde électronique:

$$\psi(\vec{R}, \vec{r}) = \psi_N(\vec{R})\psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (I.4)$$

où  $\vec{R}$  et  $\vec{r}$  désignent respectivement les coordonnées  $(\vec{R}_\alpha, \vec{R}_\beta, \dots, \vec{R}_{N\alpha})$  des noyaux et  $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e})$  ceux des électrons. La fonction électronique  $\psi_e(\vec{r}, \vec{R})$ , dépend explicitement des coordonnées et paramétriquement des coordonnées  $\vec{R}$ . L'équation de Schrödinger s'écrit alors:

$$(T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{Ne})\psi_N\psi_e = E\psi_N\psi_e \quad (I.5)$$

On suppose

$$T_N(\psi_N\psi_e) = \psi_e T_N \psi_N \quad (I.6)$$

L'approximation de Born-Openheimer(**dite adiabatique**) est valable lorsque la fonction d'onde électronique  $\psi_e$  s'adapte instantanément aux changements de positions des noyaux. On a alors:

$$H(\psi_N\psi_e) = \psi_e(T_N + V_{NN})\psi_N + \psi_N(T_e + V_{Ne} + V_{ee})\psi_e = E\psi_N\psi_e \quad (I.7)$$

Cette approximation est résolue en deux étapes. Tout d'abord, on résout l'équation électronique en supposant les noyaux fixes:

$$(T_e + V_{ee} + V_{Ne})\psi_e = E_e(\vec{R}_\alpha)\psi_e \quad (I.8)$$

où  $E_e$  représente l'énergie des électrons qui se meuvent dans le champ crée par des noyaux fixes.

Puis, on résout l'équation nucléaire dans le potentiel crée par les électrons:

$$(T_N + V_{ee})\psi_N = (E - E_e(\vec{R}_\alpha))\psi_N \quad (I.9)$$

L'approximation de Born-Openheimer découple ainsi le mouvement des électrons et des noyaux. Dans cette approximation les transitions électroniques du mouvement des noyaux sont négligées. Il reste donc à résoudre l'Hamiltonien électronique dans l'équation (I.8), où les  $(\vec{R}_\alpha)$  sont des paramètres fixés pendant les calculs. C'est encore un problème à  $N_e$  électrons insoluble directement par résolution de l'équation de Schrödinger dès qu'on dépasse un certain nombre d'électrons. On a ainsi recours à des approximations supplémentaires.

### I.1.2. Approximation de Hartree

La résolution de l'équation (I.8) est impossible du fait qu'un grand nombre de particules est mis en jeu. Le traitement de cette équation consiste à réduire le problème de  $N_e$  corps à celui d'une seule particule, ce qui permet de considérer la fonction d'onde du système électronique  $\psi_e$  comme le produit direct des fonctions d'onde à une particule  $\varphi_i(\vec{r}_i)$  :

$$\psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2)\dots\varphi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \quad (I.10)$$

IL faut noter que cette forme de la fonction d'onde électronique serait exacte pour un système d'électrons indépendants (d'un point de vue statistique).

L'équation (I.8) est alors transformée en un système d'équations mono-électroniques :

$$\left( \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{ee}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}, \vec{R}) = \varepsilon_i(\vec{R})\varphi_i(\vec{r}, \vec{R}) \quad (I.11)$$

Cette équation est appelée équation de Hartree, où  $V_{ext}(\vec{r}, \vec{R})$  représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux, et

$V_{ee} = V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r'$  est le potentiel de Hartree associé à l'interaction coulombienne

avec les autres électrons .

La densité d'électrons  $\rho_i(\vec{r})$  dans l'expression du potentiel de Hartree est donnée par :

$$\rho_i(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} |\phi_j(\vec{r})|^2 \tag{I.12}$$

Où la somme est faite sur les  $N_e$  états mono-électroniques occupés.

Le fait d'écrire une relation telle que (I-11) va à l'encontre du principe d'exclusion de Pauli, c'est-à-dire on introduit une interaction de chaque électron avec lui-même, ce qui incorrect.

### I.1.3. Approximation Hartree-Fock

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

$$\Psi_e(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1, \vec{r}_2 \vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \\ \Psi_2(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \dots & \dots & \Psi_2(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_{N_e}(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \dots & \dots & \Psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix} \tag{I.13}$$

$\frac{1}{\sqrt{N_e!}}$  est le facteur de normalisation et  $\vec{\sigma}$  représente le spin.

$\psi_i(\vec{r}_i \vec{\sigma}_i)$  est la fonction d'onde mono-électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons.

La fonction  $\psi_e$  donnée par l'équation (I.13) conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule :

$$\left( \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} \int \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' \right) \varphi_i(\vec{r}) - \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} \delta\sigma_i \sigma_j \int \frac{\varphi_j^*(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.14})$$

Alors que la méthode de Hartree ne tient pas compte de l'impossibilité pour deux électrons de même spin d'être dans le même état quantique, la méthode de Hartree-Fock permet de combler cette lacune en introduisant ces effets quantiques désignés sous le terme d'échange (dernier terme de l'équation (I.14)). Chaque électron a alors tendance à s'entourer d'un trou d'électrons et cette répulsion diminue l'énergie du système. La différence entre l'énergie de l'état fondamental du système déterminée à partir (I.11) et celle déterminée à partir de (I.14) est l'énergie d'échange.

Rappelons que les interactions électrons-électrons sont décrites, dans ce modèle, comme les interactions de chaque électron avec un champ moyen dû aux autres électrons. Ceci n'intègre pas la forte corrélation qui existe entre deux électrons de spins opposés et qui les tient à distance l'un de l'autre. La différence entre l'énergie de l'état fondamental vraie et celle déterminée à partir de (I.14) est l'énergie de corrélation. Un traitement de Slater[ 7] permet de combler le manque de corrélation en introduisant une expression du potentiel d'échange qui s'écrit sous la forme suivante:

$$V_x(\vec{r}) = -6\alpha \left( \frac{3\rho(r)}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{I.15})$$

Où  $\alpha$  est un paramètre sans dimension et  $\rho(\vec{r})$  la densité de charge. dans ces calculs, Slater pose  $\alpha = 1$ , ce qui correspond à un gaz homogène sans interaction. La méthode de Slater soulève deux points essentiels : la simplicité de ce potentiel par rapport à l'approximation de Hartree-Fock et il donne une forme simple du terme d'échange-corrélation. Toutefois le choix de ce potentiel pratiquement intuitif conduit à des résultats pas toujours satisfaisants.

L'approximation de Hartree-Fock-Slater devient rapidement très coûteuse numériquement lorsque le nombre des électrons augmente. Les différents termes intervenant dans la résolution de l'équation de Schrödinger électronique (énergie cinétique d'un système d'électrons n'interagissant pas, potentiel de Hartree, échange et corrélations) ont été introduits par la méthode de Hartree-Fock-Slater. Ils seront repris dans la théorie de la densité

fonctionnelle (Density Functional Theory (DFT)), numériquement moins coûteuse que nous exposerons ci-dessous.

## I.2. Théorie de la Densité Fonctionnelle (DFT)

L'idée fondamentale de la DFT est de prendre la densité électronique de l'état fondamental  $\rho(r)$  comme la variable principale, et décrire toutes les autres grandeurs en fonction de cette variable. La base de cette théorie c'est le principe variationnel, qui impose à l'énergie totale d'être une seule et unique fonctionnelle de la densité, et que cette énergie est minimale pour la densité de l'état fondamental. La DFT s'est donnée pour but de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique  $\rho(r)$ , les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixés d'électrons en interaction avec les noyaux.

La meilleure procédure de réalisation de la DFT est celle de Kohn - Sham [8]. Ils ont traité le problème de N corps à l'aide des équations de Schrödinger à une seule particule, nommées les équations de Kohn - Sham, la résolution de ces équations conduit directement à l'énergie  $E(\rho)$  et la densité  $\rho(r)$  de l'état fondamental. La fonctionnelle  $E(\rho)$  contient une contribution non classique, qu'on appelle énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}(\rho)$  et sa dérivée par rapport à  $\rho(r)$  qui représente le potentiel d'échange et de corrélation  $V_{xc}(\rho)$

Finalement, sur la figure (I.1), un schéma illustrant les différentes étapes dans un calcul auto-cohérent réalisé par la DFT.

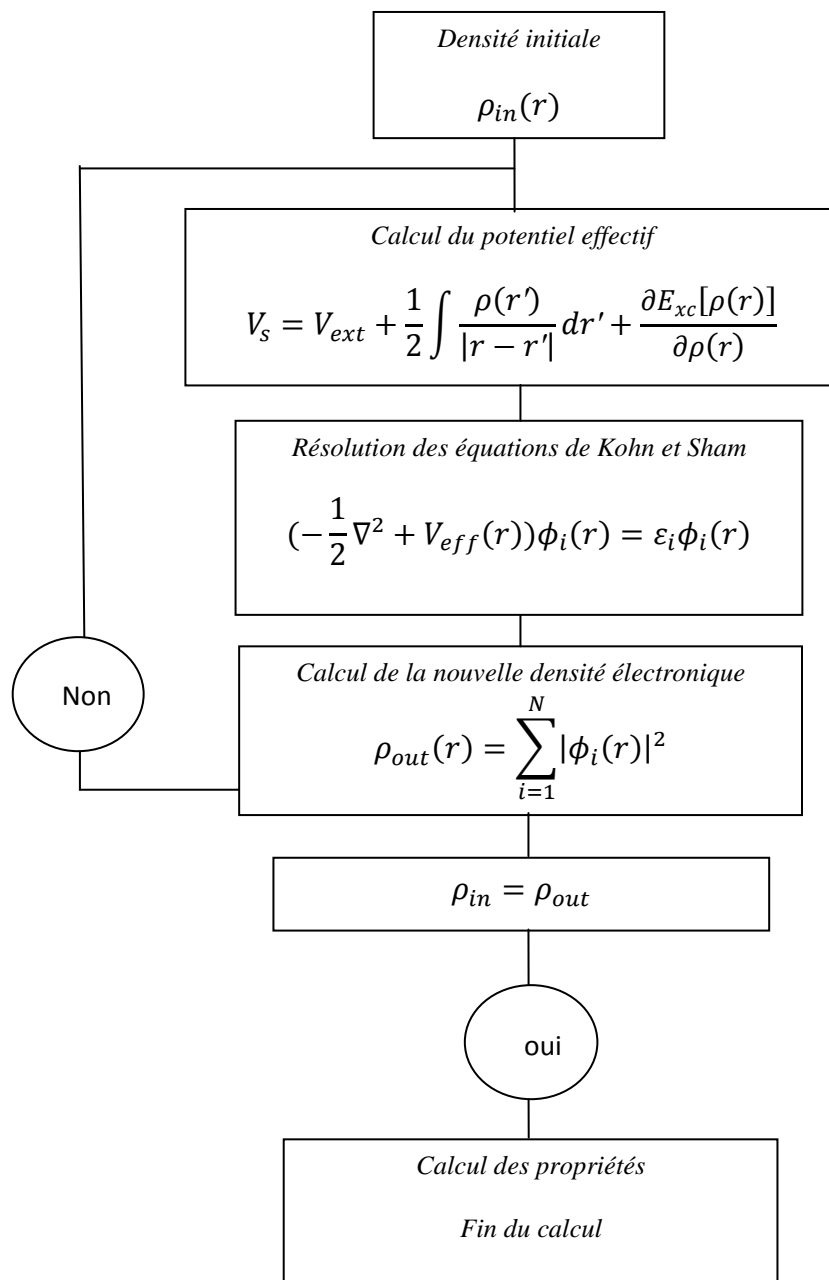


Figure I.1 Le cycle auto-cohérent de la résolution des équations de KS et DFT

### I.2.1. La densité électronique

En effet, un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle [9], par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ . Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent.

La densité électronique  $\rho(\vec{r})$  est une fonction positive dépendant uniquement des trois coordonnées (x,y,z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut  $N_e$  (nombre total des électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tous l'espace.

$$\begin{cases} \rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N_e \end{cases} \quad (\text{I.16})$$

$\rho(\vec{r})$  représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire  $d\tau$  défini par  $\vec{r}$ . Ainsi, la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable qui peut être mesurée expérimentalement (par diffraction X). Finalement on peut remarquer que  $\rho(\vec{r})$  semble contenir assez d'informations pour décrire le système tandis que  $\Psi$  dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires pour la description de la liaison chimique.

L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous la forme de deux postulats.

### I.2.2. Théorème de Hohenberg-Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn[1] ont formulé et ont démontré le théorème qui a mis, sur des bases mathématiques solides, les idées précédentes, qui ont été proposées la première fois par Thomas et Fermi.

Le théorème montre que le potentiel externe s'exprime de façon unique à partir de la densité électronique  $\rho(r)$  de l'état fondamental à une constante près.

D'après ce théorème la variable de base n'est plus nécessairement la fonction d'onde ; la variable de base est désormais la densité électronique  $\rho(r)$  qui décrit complètement l'état fondamental et toutes ses propriétés, ceci conduit à la formulation du second théorème Hohenberg et Kohn.

### I.2.2.1. Premier postulat du théorème de Hohenberg-Kohn

Pour un système de particules en interaction dans un potentiel extérieur  $V_{ext}$  Hohenberg et Kohn ont montré que ce dernier est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(r)$  [1].

Le premier Théorème de Hohenberg et Kohn, consiste à donner une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique. Le potentiel  $V_{ext}(r)$  est en effet déterminé, à une constante près, par la densité électronique  $\rho(r)$ .

Puisque  $\rho$  fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique  $\rho(r)$  détermine également de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système. Si nous reprenons le cheminement que nous avons suivi précédemment lorsque nous avons exposé le principe variationnel, nous pouvons y ajouter la densité électronique ( $\rho$ ) comme variable de départ définissant le nombre d'électrons (N) et le potentiel extérieur ( $Z_\alpha$  et  $R_\alpha$ ).

$$\rho \rightarrow \{N, Z_\alpha, R_\alpha\} \rightarrow H \rightarrow \psi_{fond} \rightarrow E_{Fond} \text{ (et les autres propriétés)}$$

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité  $\rho(r)$ ,  $E = E[\rho(r)]$ , que nous pouvons réécrire en séparant les parties dépendantes du système (N,  $v_{ext}$ ) de celles qui ne le sont pas.

$$E[\rho(r)] = T_{el}[\rho(r)] + V_{el-el}[\rho(r)] + V_{noy-el}[\rho(r)] \tag{I.17}$$

$$= F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{ext} \tag{I.18}$$

$$E_{\text{t}} F_{\text{HK}}[\rho(r)] = T_{\text{el}}[\rho(r)] + V_{\text{el-el}}[\rho(r)] \quad (\text{I.19})$$

Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle dite de Hohenberg-Kohn( $F_{\text{HK}}$ ). Cette nouvelle fonctionnelle contient  $T_{\text{el}}[\rho(r)]$ , l'énergie cinétique électronique et  $V_{\text{el-el}}[\rho(r)]$ , l'énergie potentielle due à l'interaction entre électrons. Les expressions explicites de ces deux fonctionnelles ne sont pas connues, par contre nous pouvons extraire de  $V_{\text{el-el}}$  la partie classique, l'énergie de Hartree( $V_{\text{el-el}}^{\text{cla}}[\rho(r)]$ ) s'exprime donc par la relation (I.20)

$$V_{\text{el-el}}^{\text{cla}}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{I.20})$$

### I.2.2.2. Le deuxième théorème (principe variationnel)

L'énergie de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons dans un potentiel

externe  $V_{\text{ext}}$  peut s'écrire :

$$E[\rho(r)] = \int V_{\text{ext}}(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)] \quad (\text{I.21})$$

$F[\rho(r)]$  est une fonctionnelle universelle dans le sens où elle ne dépend pas du potentiel extérieur qui agit sur le système qui contient la contribution cinétique et coulombienne à l'énergie qui ne dépend pas potentiel extérieur qui agit sur le système .le terme  $\int V_{\text{ext}}(r)\rho(r)dr$  représente l'interaction noyau-électron, avec  $F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{\text{ee}}[\rho(r)]$  .

Il existe une fonctionnelle universelle  $E[\rho(r)]$  exprimant l'énergie totale en fonction de la densité électronique  $\rho(r)$  , valide pour tout potentiel externe  $V_{\text{ext}}(r)$  .

L'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle et la densité  $\rho_0(r)$  correspondante est la densité exacte de l'état fondamental.

De ce fait l'énergie totale du système qui est une fonctionnelle de la densité électronique prend la forme suivante[1] :

$$E[\rho] = T[\rho] + \int V_{ext} \rho(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho] \quad (I.22)$$

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn n'ont pas une grande valeur pratique. Ils déclarent fondamentalement qu'une fonctionnelle exacte de la densité existe cependant ils ne disent rien au sujet de la façon de l'obtenir. Dans cette expression les formules de l'énergie cinétique et d'échange - corrélation restent toujours inconnues. Puisque la contribution du premier terme à l'énergie totale est importante il ne peut pas être exprimé par une expression approximative contrairement au terme  $E_{xc}$ .

### I.2.3. Approche de Kohn–Sham

On vient de voir que l'expression de la fonctionnelle de l'énergie cinétique dans (I.22) est inconnue. Pour pallier à ce problème Kohn et Sham ont proposé, en 1965, de remplacer le système réel de particules en interaction par un système fictif sans interaction et qui possède une densité électronique identique que le système réel. Dans ce cas l'opérateur de l'énergie cinétique sera connu. La fonctionnelle exacte d'énergie prend la forme suivante[2] :

$$E[\rho] = T_0[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_{xc}[\rho] \quad (I.23)$$

Où

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad \text{Est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons,}$$

$$V_{ext}[\rho] = \sum_{i=1}^{N_n} \int \frac{Z_i \rho(r)}{|r-R_i|} \quad \text{Est l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,}$$

L'énergie cinétique de l'état fondamentale  $T_0[\rho]$  de notre système fictif est :

$$T_0 = \sum_{i=1}^{N_n} \int \varphi_i^{ks}(r) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \varphi_i^{ks}(r) dr \quad (I.24)$$

Où  $\varphi_i^{ks}$  sont les orbitales de Kohn et Sham. La densité électronique de système est :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_e} \left| \varphi_i^{ks} \right|^2 \quad (I.25)$$

L'énergie cinétique du système réel prend la majeure partie de l'énergie cinétique exacte. La différence entre les énergies cinétiques du système réel et du système fictif de l'état fondamental  $\Delta T = T_{réel} - T_0$  est petit devant  $T_{réel}$ .

Le dernier terme de l'équation (I.23) s'appelle la fonctionnelle de l'échange-corrélation.

Il est constitué de deux termes l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation et il contient :

- La différence  $\Delta T$ , entre l'énergie cinétique du système  $T_{réel}$ , et l'énergie cinétique calculée à partir du système fictif. Les orbitales de Kohn-Sham qui minimisent l'énergie totale doivent satisfaire à l'équation mono-électronique :

$$H^{KS} \varphi_i^{ks} = E_i \varphi_i^{ks}(r) \quad (I.26)$$

$$(T + V_{ee} + E_{xc} + V_{ext}) \varphi_i^{ks}(r) = E_i \varphi_i^{ks}(r) \quad (I.27)$$

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N_n} \int \frac{Z_i \rho(r)}{|r-R|} dr + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr + V_{xc}(r) \right] \varphi_i^{ks}(r) = E_i \varphi_i^{ks}(r) \quad (I.28)$$

$V_{xc}$  Est le potentiel d'échange corrélation qui est la dérivée de la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation :

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (I.29)$$

Les fonctionnelles  $Exc$  sont souvent exprimés en termes de densité d'énergie  $\mathcal{E}_{xc}$  qui dépend de la densité d'électron

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r) \mathcal{E}_{xc}[\rho(r)] dr \quad (I.30)$$

Si nous connaissons la fonctionnel exacte  $Exc$  l'approche Kohn-Sham doit être une théorie exacte. Sachant que :

$$E_{xc}[\rho(r)] = E_x[\rho(r)] + E_c[\rho(r)] \quad (I.31)$$

### I.3. Potentiel d'échange et corrélation LDA et GGA

En principe la DFT nous donne une bonne description des propriétés d'état fondamental, ces applications pratiques sont basées sur des approximations pour le potentiel d'échange corrélation qui décrit les effets du principe de Pauli et du potentiel de coulomb au-delà d'une interaction électrostatique pure entre électrons.

La connaissance exacte du potentiel d'échange corrélation signifie que nous avons résolu exactement le problème de multi-corps. Parmi les approximations les plus utilisées actuellement est l'approximation locale de densité (LDA) qui substitue localement la densité d'énergie *excd'échange corrélation* d'un système non homogène par celle d'un gaz d'électrons de même densité [10].

#### I.3.1. Approximation de la densité locale LDA

L'approximation de la Densité locale (LDA) considère le gaz d'électrons inhomogène comme localement homogène, ce qui revient à négliger les effets des variations de la densité. En d'autres termes, elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange ne dépendent que de la valeur locale  $\rho(r)$ . L'énergie d'échange s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (I.32)$$

Où  $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$  est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme, qui a été paramétré pour différentes valeurs de la densité électronique. Comme remarque importante, deux contributions forment l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons libres [10]:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (I.33)$$

$\varepsilon_x$  Est l'énergie d'échange et  $\varepsilon_c$  est l'énergie de corrélation.

L'énergie totale d'échange et de Corrélation Dans l'approximation de la densité locale  $E_{XC}[r]$  s'écrit par :

$$E_{XC}(\rho) = \frac{e^2}{2} \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)] \rho(r) dr \quad (I.34)$$

L'énergie de corrélation est quant à elle surestimée, mais, dès lors qu'elle ne contribue que faiblement à l'énergie totale, l'erreur est petite. La densité électronique étant considérée

comme localement uniforme, les systèmes pour lesquels la densité varie brusquement ne peuvent être décrits correctement.

### I.3.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Les méthodes dites GGA (Generalized gradient approximation) [11,12], parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première). De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (I.35)$$

La GGA est donnée par différentes paramétrisations de la fonctionnelle d'échange et de corrélation [12,13].

Elle donne de bons résultats et permet d'améliorer les énergies de cohésion et les paramètres de maille. Cependant, l'amélioration par rapport à la LDA n'est pas toujours systématique car la GGA sur corrige parfois la LDA [14, 15].

***Références Bibliographiques***

- [1] P. Hohenberg And W. Khon, Phys. Rev. B136, (1964) 864.
- [2] W. Khon And L.J. Sham, Phys. Rev. A140, (1965) 1133.
- [3] E. Schrödinger, An.phys,79, 489, (1926); E.Schrodinger, An.Phys.,79 (1926) 361.
- [4] M. Born, R. J. Openheimer, Zur Quant en theorie der Molekeln, Ann. Phys. 84 (1927) 457.
- [5] M. Levy, Proc. Natl. Acad. Sci 76 (1979) 6062 .
- [6] L. H. Thomas. The calculations of Atomic fields, Proc. Cam. Phil. Soc, 23 (1927) 542.
- [7] J. C. Slater, Phys. Rev. 81 (1951) 385.
- [8] W. Kohn and L.J. Sham „Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects“ Phys. Rev. 140 (1965) 1133 .
- [9] W. Heisenberg, Z. Physik 43 (1927) 172.
- [10] J. P. Perdew, K. Burke, And M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [11] H.L. Skriver, Phys.Rev.Lett. 49 (1982) 1768.
- [12] D.J. Chadi, Phys.Rev. B 19, (1979) 2074.
- [13] D.J. Chadi, Phys.Rev. B 29, (1984) 785.
- [14] D.Tomanek, A. Aligia And C.A. Balseiro, Phys.Rev. B 32, (1985) 5051.
- [15] W. Zhong, Y.S. Li And D. Tomanek, Phys.Rev. B 44, (1991) 13053.

## ***CHAPITRE II***

### ***Méthode des pseudo- potentiels et ondes planes***

## II. Introduction

La théorie des pseudo-potentiels a été introduite par Fermi en 1934 lors de ses études d'états des couches minces, des années plus tard, Hellman proposa une approche pseudo-potentielle pour le calcul des niveaux d'énergies des métaux alcalins. Et c'est en 1950 que cette théorie s'étend dans un rapport très rapide pour le calcul des énergies et les autres propriétés des semi-conducteurs.

Le concept de base d'un pseudo-potentiel (PP) repose sur le remplacement du potentiel fort de coulomb du noyau et des effets des électrons étroitement liés au noyau (les électrons du cœur) par un potentiel ionique efficace agissant sur les électrons de valence [1] l'approche (PP) est basé au moyen de la transformée de Fourier d'un couplage d'onde plane (PW) et de pseudo-potentiel [2].

### II.1. Méthode de pseudo-potentiel

La méthode des pseudo-potentiels est introduite pour simplifier les calculs. Elle consiste à réduire le système {noyaux + tous les électrons (AE)} à celui d'un système d'électrons de valence dans le pseudo-potentielle composé du potentiel du noyau et des électrons de cœur. Cependant, le calcul sera réduit uniquement aux électrons de valence qui seront choisis. Cette approximation est bien justifiée du fait que les orbitales de cœur ont une énergie plus basse et localisées près du noyau, elles sont peu sensibles à l'environnement et ne participent pas aux liaisons chimiques. Par ailleurs, elles sont difficiles à représenter sur une base car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour du noyau. En revanche, les orbitales de valence sont peu localisées et s'étendent loin du noyau, ainsi elles déterminent au premier ordre les propriétés physiques et chimiques. L'idée de base proposée par Fermi et alors la simplification des calculs de structures électroniques par élimination des états de cœur. L'effet des électrons de cœur sera remplacé par un pseudo-potentiel effectif. Ce qui revient à remplacer un potentiel externe électrons-noyaux par un potentiel plus faible traduisant l'écrantage par les électrons de cœur [7].

#### II.1.1. Théorème de Bloch

Bloch démontra un important théorème [3] qui établit que les solutions de l'équation de Schrödinger pour un potentiel périodique peuvent être mises sous la forme d'un produit d'une onde plane par une fonction  $u_i(r)$  qui a la périodicité du réseau cristallin:

$$\Psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (\text{II.1})$$

$$\text{Avec: } u_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{II.2})$$

$\vec{k}$  : est le vecteur d'onde,  $i$  est l'indice de bande,  $\vec{R}$  est le vecteur du réseau direct.

Pour la fonction  $u_i(r)$  on peut toujours écrire :

$$u_i(\vec{r}) = \sum_G C_{iG} e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (\text{II.3})$$

Où  $\vec{G}$  est un vecteur du réseau réciproque défini par  $\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi m$  ( $m$  est un entier). En remplaçant  $u_i(\vec{r})$  par son expression, la fonction d'onde peut être mise sous la forme d'une somme d'ondes planes :

$$\Psi_{ik}(\vec{r}) = \sum_G C_{i,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad (\text{II.4})$$

Le théorème de Bloch permet de simplifier le problème, c-à-d, au lieu de devoir le résoudre sur l'espace entier (cristal de dimensions presque infinies), il peut être résolu dans une maille élémentaire du cristal infini (en fait il s'agit de la première zone de Brillouin), mais en un nombre infini de points  $\vec{k}$ .

### II.1.2. Une base d'onde plane

Suite au théorème de Bloch, la fonction d'onde en chaque point  $k$  peut être représentée en utilisant une base discrète d'ondes planes. En principe pour bien représenter la fonction d'onde on a besoin d'un très grand nombre d'ondes planes. Cependant, les coefficients  $C_{i,\vec{k}+\vec{G}}$ , pour les ondes planes de petite énergie cinétique  $\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2$  sont plus importants que ceux associés aux ondes planes avec grande énergie cinétique [4]. En conséquence, la base d'ondes planes peut être limitée aux ondes planes qui ont une énergie cinétique inférieure à une valeur critique "cut-off energy"  $E_{\text{cut}}$ . La limitation de la base d'ondes planes conduit à des erreurs dans le calcul de l'énergie totale. L'ordre de grandeur de cette erreur peut être réduit en augmentant la valeur de l'énergie critique. En principe la valeur de l'énergie critique doit être augmentée jusqu'à ce que l'énergie totale converge, ce qui signifie que le choix de  $E_{\text{cut}}$  détermine le degré d'exactitude du calcul.

### II.1.3. Le pseudo-potentielle

L'idée de base de la méthode du pseudo-potentiel est d'obtenir les états de valence d'un système (atome, molécule, cristal) sans avoir recours à calculer les états du cœur qui ne sont pas nécessaires pour la description des propriétés physiques, c'est-à-dire le concept de base du pseudo-potentiel est l'approximation du cœur gelé qui suppose que les états électroniques des électrons du cœur sont insensibles à la configuration électronique voisine.

### II.1.4. Construction d'un pseudo-potentiel

Le pseudo-potentiel doit vérifier les propriétés suivantes :

- Il doit être additif, c'est à dire Le pseudo-potentiel total de plusieurs atomes est la somme des pseudo-potentiels des atomes individuels
- Il doit être transférable c'est-à-dire pour les environnements chimiques différents on doit pouvoir utiliser le même pseudo-potentiel .
- Il induit des variations de potentiel plus faibles que dans le cas du potentiel de cœur réel .
- Il est nécessaire d'avoir différents pseudo-potentiels pour les états s, p,d, c.-à-d., le Pseudo-potentiel dépend du moment angulaire (pseudo potentiel non-local). Ceci est illustré dans la figure suivante:

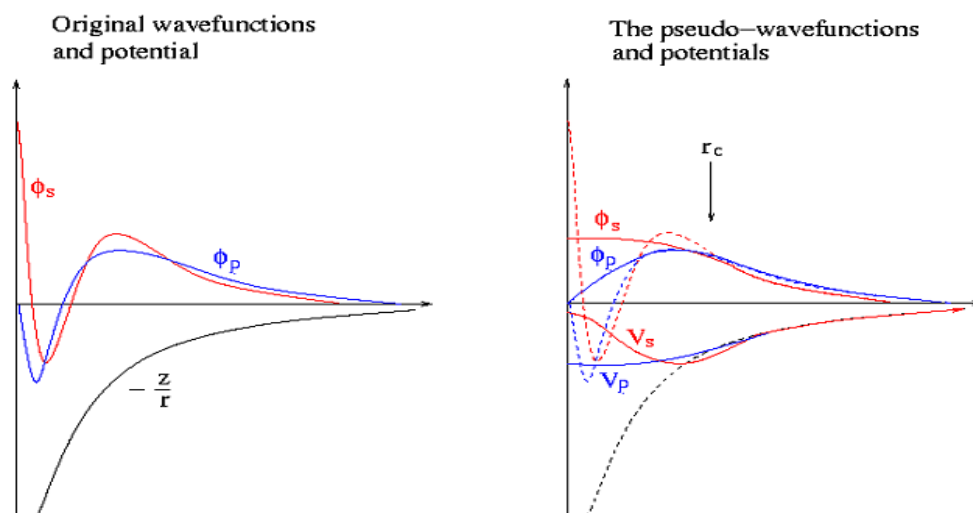


Figure II.1 Différence entre potentiel atomique et pseudo potentiel.

De nombreuses méthodes pour générer des pseudo-potentiels ont donc été créées , chacune imposant ses propres conditions supplémentaires. Les méthodes de construction du pseudo-potential sont divisés en deux catégories: les méthodes de conservation de la norme et les méthodes de non conservation de la norme[7].

### II.1.5. Le pseudo-potentielle à norme conservée

Pour satisfaire au mieux ce critère de transférabilité, des pseudo-potentiels à norme conservée ont été élaborés. Un pseudo-potential est créé pour chaque moment angulaire et doit pour une configuration électronique atomique donnée (pas forcément l'état fondamental) satisfaire quatre propriétés :

- Les valeurs propres de obtenues par le calcul avec tous les électrons et les valeurs propres du calcul avec le pseudo-potential doivent être identiques.
- Les fonctions d'onde réelles et les fonctions d'ondes obtenues avec le pseudo-potential doivent être identiques au-delà d'un rayon de coupure  $r_c$ .
- L'intégrale, entre 0 et  $r_c$ , de la densité électronique réelle celle obtenue avec le pseudo-potential doivent être identiques pour chaque orbitale de valence propriété de conservation de la norme:

$$\int_0^{r_c} |\Psi_L^{PS}(\vec{r})|^2 d^3\vec{r} = \int_0^{r_c} |\Psi_L^{AE}(\vec{r})|^2 d^3\vec{r} \quad (\text{II.5})$$

- Les dérivées logarithmiques de la fonction d'onde réelle et de la pseudo fonction d'onde doivent être identiques au- de là de  $r_c$  , ainsi que leurs dérivées par rapport à l'énergie. Ces pseudo-potentiels à norme conservée ont été développés par Troullier et Martins, et Hamann. Ici dans ce travail on a utilisé les pseudo-potentiels de Troullier et Martins.

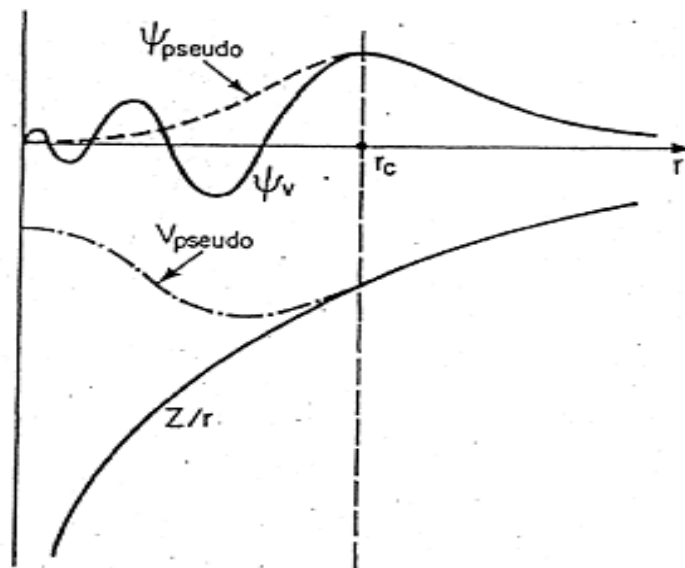


Figure II.2 Pseudisation des fonctions d'onde des électrons de valence et du potentiel

## II.1.6. Quelque exemple de pseudo-potentielle à norme conservée

### II.1.6.1. Pseudo-potentielle de Troulier-Martins

Les pseudo-fonctions d'onde, pour chaque moment orbital  $l$ , ont la forme suivante dans la région du cœur[8] :

$$R_l^{ps}(r) = r^{l+1} e^{p(r)} \quad r \leq r_c \quad (\text{II.6})$$

$$\text{Où } p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (\text{II.7})$$

Les coefficients  $c_n$  sont déterminés à partir de la condition de conservation de la norme de la fonction d'onde pour  $r \leq r_c$ , et la continuité de la fonction d'onde et de ses quatre premières dérivées au point  $r_c$ , et la condition  $V''(0) = 0$ .

A partir de là, il est possible d'obtenir un pseudo-potentiel intermédiaire « écranté », qui agit sur les pseudo-fonctions d'onde, comme le potentiel effectif agit sur les fonctions d'onde de valence.

Il suffit pour cela d'inverser l'équation de Schrödinger radiale pour les pseudo-fonctions :

$$V_{sc,l}^{ps}(r) = \varepsilon_{n,l} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r\psi_l^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [\psi_l^{ps}(r)] \quad (\text{II.8})$$

Enfin, le pseudo-potentiel correspondant au moment orbital  $l$  est obtenu en soustrayant les contributions dues aux électrons de valence dans le pseudo-potentiel écranté :

$$V_l^{ps}(r) = V_{sc,l}^{ps}(r) - V_H[n^{ps}(r)] - V_{xc}[n^{ps}(r)] \quad (\text{II.9})$$

Où  $n^{ps}(r)$  désigne une pseudo-densité électronique construite à partir des pseudo-fonctions d'ondes.

### II.1.6.2. Hartwigzen-Geodcker Hutter pseudo-potentielle

Hartwigzen Geodecker Hutter ont introduit des petites modifications sur la forme analytique du pseudo-potentiel de Bachelet-Hamman-schluter. La propriété de conservation de la norme proposée par Bachelet et Schluter [5] est aussi utilisée dans leur construction [6] La partie locale du pseudo-potentiel est donnée par :

$$V_{loc}(r) = \frac{-Z_{ion}}{r} \operatorname{erf}\left(\frac{r}{\sqrt{2}r_{loc}}\right) + \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2\right] \times \left[c_1 + c_2\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2 + c_3\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^4 + c_4\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^6\right] \quad (\text{II.10})$$

où erf est la fonction erreur et  $Z_{ion}$  est la charge ionique du cœur atomique, c-à-d la charge totale moins la charge de valence.

La contribution non locale au pseudo-potentiel est donné par :

$$V_l(r, r') = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{m=-l}^{+l} Y_{l,m}(r) p_i^l(r) h_{i,j}^l p_j^l(r') Y_{l,m}^*(r') \quad (\text{II.11})$$

Où  $Y_{l,m}$  sont les harmoniques sphériques,  $l$  est le moment angulaire et les projecteurs  $p_i^l(r)$  sont de la forme Gaussiens:

$$p_i^l(r) = \frac{\sqrt{2}r^{l+2(i-1)} \exp\left(\frac{-r^2}{2r_i^2}\right)}{r_i^{l+(4i-1)/2} \sqrt{\Gamma\left(l+\frac{4i-1}{2}\right)}} \quad (\text{II.12})$$

$\Gamma$  représente la fonction gamma.

Dans cette construction, les paramètres sont trouvés en minimisant la différence entre les valeurs propres et les charges à l'intérieur de la région de cœur pour l'atome et le pseudo-atome. Une caractéristique spéciale de leur pseudo-potentiel est qu'ils « fitent » leurs paramètres directement à partir des valeurs propres et des charges calculées en faisant

intervenir tous les électrons, au lieu de faire un fit analytique ou numérique qui reproduit les pseudo-fonctions qui sont elles même construites à partir de ces derniers.

### **II.1.7. Intégration sur la zone de Brillouin et point Spéciaux**

Le théorème de Bloch a permis de simplifier un système infini d'équations en un système fini mais pour un nombre infini de points  $k$ . Pour calculer l'énergie du système, il faut intégrer la zone de Brillouin (ZB). Pour une intégration précise, il faut échantillonner la ZB le plus finement possible. Ceci nécessite l'utilisation d'un maillage très dense, ce qui allonge considérablement les temps de calcul. Pour diminuer le nombre de points d'intégration, on peut utiliser les symétries du système. La méthode d'échantillonnage la plus répandue est celle proposée par Monkhorst et Pack [9] qui permet d'obtenir une grille uniforme de points  $k$  de dimension choisie.

En pratique, le choix du maillage en points  $k$  est un point crucial de chaque calcul. Ces points appartiennent au réseau réciproque dont la taille est inversement proportionnelle au réseau direct. Donc, plus ce dernier est grand moins le réseau réciproque l'est, le nombre de points  $k$  nécessaire pour un bon échantillonnage est donc plus faible. Par contre, dans le cas où le réseau direct est de petite dimension, le réseau réciproque sera grand et le nombre de points  $k$  devra donc être plus important pour intégrer la ZB correctement. De plus, le nombre de points  $k$  dans une direction de l'espace doit également être proportionnel à celui des autres directions. Par exemple, si dans une direction la maille est deux fois plus grande que dans une autre il faudra deux fois moins de points  $k$ . Tout ceci pour garder une répartition spatiale des points  $k$  la plus uniforme possible.

**Références Bibliographiques**

- [1] M. C. Warren, G. J. Ackland, B. B. Karki, S. J. Clark, *Mineral. Mag.*, 62 (1998) 585-598.
- [2] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, , C. J. Pickard; P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne, *J. Phys.: Condens. Matter.* 14 (2002) 2717-2743.
- [3] P. Kireev, *La physique des semi-conducteurs*, 2<sup>e</sup> édition, édition Mir. Moscou, (1975).
- [4] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos. *Rev. Mod. Phys.*, 64, (1992) 1045.
- [5] G. B. Bachelet, Hamman and M. L. Schluter, *Phys. Rev. B* 26 (1982) p 4199.
- [6] C. Hartwigsen, S. Geodecker and J. Hutter. *Phys. Rev. B.* 58 (1998), 3641.
- [7] M. Ferhat, B. Bouhafs, A. Zaoui et al, *J. Phys. : condens-Matter.* 10 (1995) 7995.
- [8] C. Stamfl, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 5521.
- [9] F. Bloch, *Z. Physik* 52 (1928) 555-600.

# ***CHAPITRE III***

## ***Résultats et discussions***

# ***CHAPITRE III***

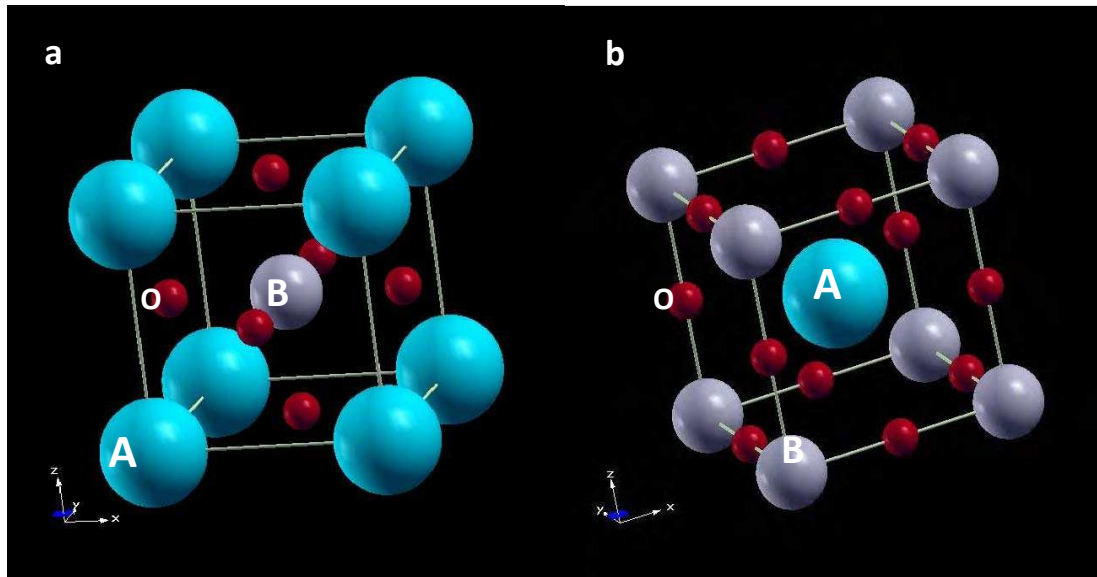
## ***Résultats et discussions***

### III. Introduction

Les matériaux pérovskites de type  $ABO_3$  sont en plein essor à l'heure actuelle, grâce à leurs propriétés électriques, comme la piézoélectricité, la pyroélectricité, la ferroélectricité, ainsi qu'à leurs stabilités thermiques et chimiques. Toutes ces caractéristiques font que les pérovskites sont utilisées dans de nombreuses applications: les condensateurs, les sonars piézoélectriques, les transducteurs à ultrasons, les filtres pour la radio et la communication, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustible[1,2].

Titanate de strontium  $SrTiO_3$ , Le composé de formule chimique générale de  $ABO_3$  oxydes pérovskite groupe ou A et B sont des élément avec différentes valences et rayons ioniques, la structure et les propriétés des oxydes de pérovskite  $ABO_3$  sont intimement liés aux anions et cations de taille [3].

A température ambiante,  $SrTiO_3$  est cubique, de groupe spatial  $Pm\bar{3}$  met de paramètre de maille 3.905 Å [4,5]. La pérovskite  $SrTiO_3$  subit une transition de phase à 105 K et devient tétragonale ( $a = b \neq c$ ). Le point de fusion de  $SrTiO_3$  est à 2350 K. Dans  $SrTiO_3$  cubique, l'ion Sr est entouré de douze ions oxygène. L'ion Ti, plus petit, est entouré de six ions oxygène (voir figure III.1).  $SrTiO_3$  est semi-conducteur avec un gap de 3.2-3.3 eV environ [6]. Sa permittivité est élevée (277). Les surfaces de  $SrTiO_3$  sont plates et sont chimiquement et Mécaniquement stables. Du fait de ses propriétés structurales et isolantes, par ailleurs Modulables par dopage ou par l'utilisation de multicouches,  $SrTiO_3$  permet de répondre à de Nombreuses applications : substrat pour l'épitanie des supraconducteurs [7] ; électrode pour La photo catalyse de l'eau [8], couche tampon [9], diélectrique de grille, isolant pour mémoires à accès aléatoire dynamique (DRAM) [10]. Pour les applications en microélectronique,  $SrTiO_3$  devrait constituer un matériau séduisant, à condition de conserver ses propriétés lorsqu'il est exploité en couches minces. En particulier, la permittivité élevée mesurée sur des mono cristaux pourrait permettre de réduire les épaisseurs équivalentes électriques des oxydes de grille ou augmenter la densité surfacique de stockage des dispositifs DRAM.



**Figure III.1** Représentations de la structure pérovskite cubique ABO<sub>3</sub>

Dans la présente étude, le titanate de strontium SrTiO<sub>3</sub> dans la structure pérovskite idéale présente une maille cubique simple dans le groupe de symétrie  $Pm\bar{3}m$  où les positions atomiques dans la maille élémentaire sont Ti: 1a (0, 0, 0); O: 3d (1/2, 1/2, 0); et Sr: 1b (1/2, 1/2, 1/2). Ici, les gaz rares se distinguent des noyaux sous-coquilles d'électrons de valence. La méthode des ondes planes a été utilisée comme base pour les fonctions d'onde électronique. Les pseudopotentiels de Hartwigsen-Goedecker-Hutter ont été utilisés dans nos calculs.

### III.1 Détails et techniques de travail

Dans notre travail, nous avons effectué des calculs ab-initio basés sur la méthode des pseudo potentiels et des ondes planes (PP-PW), sous le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Abinit [11]. Dans notre calcul, nous avons utilisé l'approximation de la densité locale LDA et l'approximation du gradient généralisée (GGA) paramétrisée par Perdew, Burke et Ernzerhof. [12]. Nous avons utilisé la forme de pseudo potentiel à norme conservée proposée par Hartwigsen-Goedecker-Hutter [13]. L'énergie potentielle d'interaction entre les électrons intérieurs et les noyaux D'une

part, et d'autre part les électrons de valence a été décrite par un pseudo-potentielle. Les orbitales du Sr ( $4s^2 4p^6 5s^2$ ), Ti ( $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ ) et ( $1s^2 2s^2 2p^4$ ) sont traités comme des électrons de valence. L'intégration sur la zone de Brillouin a été remplacée par une sommation discrète sur un ensemble spécial de points- k en utilisant la méthode standard de Monkhorst et Pack [14]. Les constantes élastiques calculées dans le présent travail sont obtenus par la méthode de Hamman en utilisant de la théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité (DFPT). Les propriétés thermodynamiques ont été explorées avec le programme GIBBS basé sur le modèle quasi -harmonique de Debye [15].

L'étude des différentes propriétés de  $\text{SrTiO}_3$  a été abordée en effectuant des tests de convergence par rapport à deux paramètres essentiels. Ces derniers sont: la grille des points k utilisées dans l'échantillonnage de la 1ère zone de Brillouin et l'énergie de coupure  $E_{\text{cut}}$ , nécessaire pour fixer la taille de la base d'onde plane utilisée pour développer les fonctions d'onde de valence.

### **III.2. Test de convergence**

Avant de calculer les propriétés structurale, élastiques, et thermodynamique, il faut par d'optimisation structurale avec les paramètres de convergence telles que l'énergie de coupure  $E_{\text{cut}}$  et l'échantillonnage de la zone de Brillouin (nkpt).

#### **III.2.1 Convergence de $E_{\text{cut}}$ et NK-point**

Dans le pratique, il faut toujours tester la convergence des résultats par rapport à l'énergie de coupure  $E_{\text{cut}}$  et par rapport à la grille d'échantillonnage de la zone de Brillouin, appelée K-points. D'habitude, Pour obtenir les bonnes valeurs de l'énergie cinétique de coupure  $E_{\text{cut}}$  et le nombre de points k assurant la convergence de l'énergie totale du système avec plus précision, on varie l'énergie ( $E_{\text{cut}}$ ) allant de 30 à 230 Hartree, pour chacune de ces valeurs, nous calculons l'énergie totale et nous traçons la courbe de variation de l'énergie totale en fonction l'énergie de Cutoff.

Après avoir fixé la valeur d' $E_{\text{cut}}$ , Nous procédons à l'échantillonnage de la zone de Brillouin ZB. Nous suivons la même procédure de convergence que celle précédente pour déterminer le nombre de points K dans la première zone de Brillouin : Les valeurs du nombre de points K (Ngkpt) sont variées de (2 2 2) à (10 10 10) pour  $\text{SrTiO}_3$ . Pour chacune de ces valeurs, nous calculons, ainsi l'énergie totale et nous traçons la courbe de variation de

l'énergie totale en fonction des valeurs du nombre des points K. Les deux approximations la GGA et la LDA sont utilisées pour la convergence.

Les figures III.2 et III.3 montrent respectivement la convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure et la convergence de l'énergie totale en fonction des NK-points pour les deux approximations GGA et LDA.

Dans cette étude, on a choisi le critère de convergence de l'énergie totale égale à  $10^3$ eV. D'après les derniers résultats de calcul de l'énergie demande une énergie cinétique de coupure et un nombre de point K pour optimiser la structure et les résultats de convergence dans le Tableau III.1 :

**Tableau III.1** Les valeurs de convergence de SrTiO<sub>3</sub> par les approximations GGA et LDA.

L'approximation	$E_{cut}(Ha)$		Ngkpt	
	GGA	LDA	GGA	LDA
SrTiO <sub>3</sub>	110	110	(4×4×4)	(4×4×4)

### III.3 Calcul des propriétés structurales de composé SrTiO<sub>3</sub>

La première étape importante dans nos calculs est la détermination des propriétés structurales de composé SrTiO<sub>3</sub> dans la phase cubique. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (élastiques, thermodynamique,...). Pour déterminer les propriétés structurales de l'équilibre statique tel que le paramètre de réseau  $a_0$ , le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée  $B_0'$ , pour cela on a calculé l'énergie totale  $E_{tot}$  en fonction de volume  $V$ , puis on a ajusté les points  $E_{tot}(V)$  calculés par l'équation d'état de Murnaghan [16,17]. Cette équation a la forme suivante :

$$E_{tot}(V) = E_0(v) + \frac{B_0V}{B_0'} + \frac{B_0V}{B_0'} \left[ \frac{\left(\frac{V_0}{V}\right) B_0'}{B_0' - 1} + 1 \right] - \frac{B_0V_0}{B_0' - 1} \quad (III. 1)$$

Ou  $V_0$  est le volume à l'équilibre de la maille élémentaire.

$E_{tot}(V)$  représente l'énergie totale en fonction du volume  $V$ .

$E_0$  est l'énergie totale à l'équilibre.  $B_0$  le module de compressibilité défini par :

$$B_0 = V_0 \left( \frac{\delta^2 E}{\delta V^2} \right) \tag{III.2}$$

La dérivée du module de compressibilité  $B_0$  est donnée par :

$$B'_0 = \frac{\delta B_0}{\delta P} \tag{III.3}$$

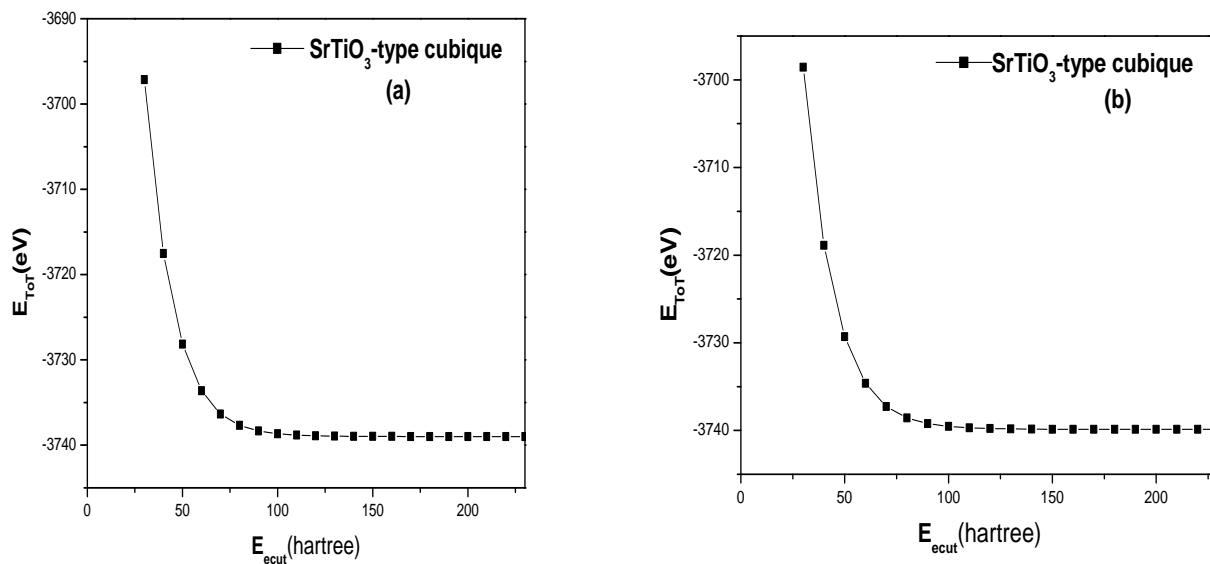
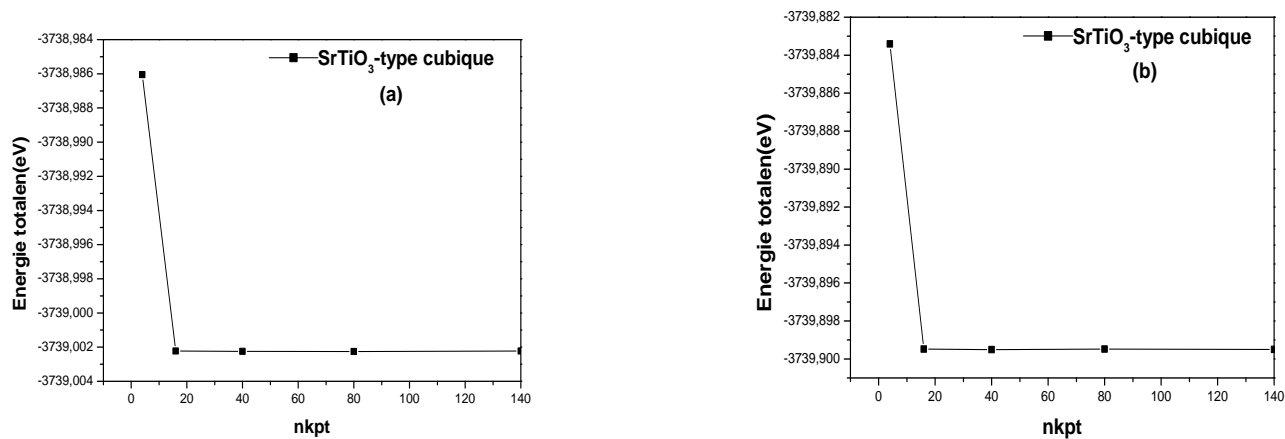


Figure III.2 Convergence de l'énergie totale de SrTiO<sub>3</sub> en fonction de l'énergie de coupure ( $E_{cut}$ ) pour NK-point (4x4x4) : a) GGA b) LDA



**Figure III.3** Convergence de l'énergie totale de SrTiO<sub>3</sub> en fonction du nombre de point K pour Ecut =110: (a) GGA (b) LDA

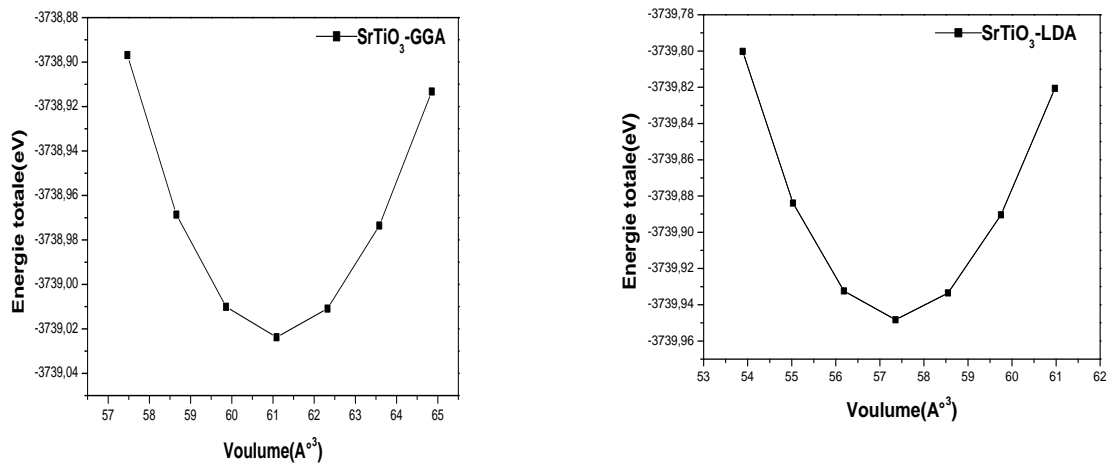
Le paramètre du réseau à l'équilibre correspondant à l'état fondamental est déduit à partir du minimum de la courbe  $E_{\text{tot}}$  (V). La figure (III.4) représente l'ajustement des points  $E_{\text{tot}}$ (V) à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan (III.1) pour le composé SrTiO<sub>3</sub> en utilisant

les deux approximations GGA et LDA. La ligne continue représente le meilleur ajustement des points  $E_{\text{tot}}$ (V) avec l'équation d'état de Murnaghan.

On trouve que l'énergie minimale est :

- ✓ Pour l'approximation GGA:  $E_0 = -3739.02367 \text{ eV}$
- ✓ Pour l'approximation LDA :  $E_0 = -3739.94825 \text{ eV}$

L'ensemble des résultats des paramètres structuraux de l'état fondamental (paramètre de réseau  $a_0$ , module de compressibilité  $B_0$  ainsi que de sa dérivée par rapport à la pression  $B_0'$ ) pour le composé SrTiO<sub>3</sub> dans la structure cubique en utilisant les deux approximations GGA et LDA sont rassemblées dans le tableau (III.2), en comparaison avec d'autres valeurs expérimentales et théoriques disponibles.



**Figure III.4** Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé SrTiO<sub>3</sub> en utilisant les deux approximations GGA et LDA.

**Tableau III.2** Constante de réseau  $a_0$ , le module de compression  $B_0$  et sa dérivée par rapport à la pression  $B_0'$  de SrTiO<sub>3</sub> en utilisant les deux approximations GGA et LDA.

Material	Paramètres	Nos calculs	Autres calculs	Exp
	$a_0$	3.94 <sup>a)</sup> 3.86 <sup>b)</sup>	3.94 <sup>c)</sup> 3.95 <sup>d)</sup>	3.905 <sup>g,h)</sup>
SrTiO <sub>3</sub>	$B_0$	169.2 <sup>a)</sup> 200.64 <sup>b)</sup>	169.72 <sup>c)</sup> 175 <sup>d)</sup> 170 <sup>e)</sup> 191 <sup>f)</sup>	175 <sup>i)</sup> 169 <sup>j)</sup>
	$B_0'$	4.33 <sup>a)</sup> 4.38 <sup>b)</sup>	4.44 <sup>c)</sup>	4.31 <sup>k)</sup>

<sup>a)</sup> Nos calculs avec GGA; <sup>b)</sup> Nos calculs avec LDA; <sup>c)</sup> Ref. Théor. [18] FP-LAPW-GGA; <sup>d)</sup> Ref. Théor. [19] GGA; <sup>e)</sup> Ref. Théor. [20] GGA; <sup>f)</sup> Ref. Théor. [21] LDA; <sup>g)</sup> Ref. Exp. [22]; <sup>h)</sup> Ref. Exp. [23]; <sup>i)</sup> Ref. Exp. [24]; <sup>j)</sup> Ref. Exp. [25]; <sup>k)</sup> Ref. Exp. [26];

Nos calculs nous a permis de retirer les conclusions :

Le paramètre de maille calculé pour le composé SrTiO<sub>3</sub> un très bon accord peut être constaté entre nos résultats et ceux expérimentaux rapportés dans les références [22, 23] obtenue par T. Mitsui et al. et par N. Nakagawa et al. Respectivement soit en utilisant la LDA où la GGA dont les erreurs relatives en utilisant la GGA(LDA) sont : 0.1 % ( 1.15%). En termes de calculs théoriques nos résultats notamment pour le paramètre de maille sont en accord avec ceux de la référence [18] dans un intervalle d'incertitude relative inférieure à 2% dans les deux approximations LDA et GGA.

De même nos résultats pour le module de compressibilité pour le SrTiO<sub>3</sub> est de l'ordre de 169.2 (GPa) calculé par l'approximation GGA est en très bon accord avec la valeur obtenue dans les références [18, 20] avec une erreur relative (0.3% et 0.47%) respectivement et avec celles calculées expérimentales rapportées dans la référence [25] avec une erreur relative 0.19 % et 18.7% pour GGA et LDA respectivement.

Pour la dérivée de module de compressibilité par rapport à pression  $B_0'$ , on trouve une petite différence entre nos résultats calculés par les approximations LDA et GGA. Ces résultats sont en bon accord avec la valeur obtenue dans la référence [18] avec une erreur relative 2.48 % et 1.35 % pour GGA et LDA respectivement. Et bon accord avec celles calculées expérimentales rapportées dans la référence [26] avec une erreur relative 0.46 % et 1.62 % pour GGA et LDA respectivement.

On remarque que les résultats donnés par la GGA sont plus proches aux valeurs expérimentales par rapport à celle obtenue par LDA. Néanmoins, les deux approximations GGA et LDA sont capables de nous fournir une estimation raisonnable du paramètre de maille à l'équilibre.

### III.4 Calcul des propriétés élastiques de composé SrTiO<sub>3</sub>

#### III.4.1 Introduction

La théorie de l'élasticité traite le comportement des matériaux qui ont la propriété de reprendre leur dimensions et leur formes lorsque les forces qui produisent les déformations sont supprimées.

Les constantes élastiques permettent aussi de définir la stabilité mécanique du solide face aux déformations. En effet, pour que le point d'équilibre soit un point d'équilibre stable, il faut que la forme quadratique de l'énergie soit définie positive, ce qui impose des conditions aux constantes élastiques [27].

Il existe plusieurs méthodes de premier principe pour obtenir les constantes élastiques, la plus largement utilisée est celle de Nielsen et Martin [28] qui est basée sur la déformation du cristal dans différentes directions et de calculer la déformation résultante à l'aide de la mécanique quantique. Les relations entre la contrainte et la déformation sont résolues par la décomposition en valeurs singulières pour obtenir les constantes élastiques.

Récemment, Hamman et al. [29] ont développé une méthode de tenseur réduite pour la réponse linéaire des perturbations de contrainte, qui pourraient être calculées à l'aide de la théorie des perturbations de la densité fonctionnelle (DFPT).

Les deux méthodes précédentes ont montré leurs succès pour le calcul des constantes élastiques et peuvent être utilisées pour prédire les propriétés élastiques qui ne sont pas encore établies expérimentalement.

Les constantes élastiques calculées dans le présent travail sont obtenues par la méthode de Hamman implémentée dans le code Abinit.

Dans notre travail, nous allons étudier les constantes élastiques pour le composé SrTiO<sub>3</sub>, en utilisant les deux approximations GGA et LDA. La structure cubique est caractérisée par trois constantes élastiques ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ ). La constante élastique  $C_{11}$  reflète la résistance à la contrainte (compression ou traction) appliquée sur les plans {100} suivant les directions  $\langle 100 \rangle$ . La constante  $C_{44}$  représente la résistance à la contrainte de cisaillement appliqué sur le plan (100) suivant la direction [010]. La constante  $C_{12}$  n'a pas de signification physique simple mais son combinaison avec d'autres constantes fournit des informations supplémentaires au sujet du comportement élastique des matériaux cubiques.

Les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau (III.3) calculées avec les deux approximations GGA et LDA pour la structure cubique. Et pour faire une comparaison, nous avons rapporté les données expérimentales et théoriques disponibles éditées précédemment.

Les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  obtenues pour  $\text{SrTiO}_3$  calculé avec l'approximation GGA en très bon accord avec les valeurs théoriques rapportés dans la référence [30]. En termes de calculs expérimentales nos résultats notamment pour les  $C_{11}$  et  $C_{12}$  sont en accord avec ceux de la référence [33] dans un intervalle d'incertitude relative inférieure à 4%. Cependant, pour nos calculs de  $C_{44}$  on signale une différence avec celle rapporté dans la référence [33]. Pour LDA les valeurs calculées des constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  de  $\text{SrTiO}_3$  sont égales à 421, 122.10, 133.22 (GPa) (tableau III.3). Bien que supérieures de 32.72, 19.12, 7.87% respectivement aux valeurs de  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , obtenues expérimentalement par R.O. Bell et G. Rupprecht [33].

**Tableau III.3** Les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  de  $\text{SrTiO}_3$  en utilisant les deux approximations GGA et LDA.

Matériau	Paramètres	Nos calculs	Autres calculs	Exp
<b>SrTiO<sub>3</sub></b>	$C_{11}$	312.56 <sup>a)</sup>	311.08 <sup>c)</sup>	317.2 <sup>f)</sup>
		421 <sup>b)</sup>	334 <sup>d)</sup>	
			378.2 <sup>e)</sup>	
	$C_{12}$	98.25 <sup>a)</sup>	99.04 <sup>c)</sup>	102.5 <sup>f)</sup>
		122.10 <sup>b)</sup>	96 <sup>d)</sup>	
			114.1 <sup>e)</sup>	
$C_{44}$	109.26 <sup>a)</sup>	107.66 <sup>c)</sup>	123.5 <sup>f)</sup>	
	133.22 <sup>b)</sup>	108 <sup>d)</sup>		
		117.2 <sup>e)</sup>		

<sup>a)</sup> Nos calculs avec GGA; <sup>b)</sup> Nos calculs avec LDA; <sup>c)</sup> Ref. Théor. [30] FP-LAPW-GGA; <sup>d)</sup> Ref. Théor. [31] GGA; <sup>e)</sup> Ref. Théor. [32] LDA; <sup>f)</sup> Ref. Exp [33];

Le matériau étudié est caractérisé par une grande valeur de  $C_{11}$  par rapport à  $C_{12}$  et  $C_{44}$  dans les deux approximations GGA et LDA, signifiant qu'il est plus résistant à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement.

Nous avons trouvé que le  $C_{11}$  est la constante plus grand, donc, les directions  $\langle 100 \rangle$  sont les directions les plus dense, cela indique que les déformations suivant les axes  $\langle 100 \rangle$  sont les plus difficiles.

On remarque que les résultats de LDA sont généralement, plus grands que ceux de GGA. Les déviations qui existent peuvent être dues aux différentes approximations utilisées.

### III.4.2 Calcul des propriétés mécaniques de composé $\text{SrTiO}_3$

La considération de la stabilité mécanique de la maille cristalline a été originellement formulée par Born et Huang [34, 35], qui ont montré qu'en développant l'énergie interne d'un cristal en une série de puissance (power séries) des contraintes, il est possible d'obtenir des critères de stabilité en termes de conditions sur les constantes élastiques, tout en considérant l'énergie positive. Ainsi une condition nécessaire à la stabilité mécanique est que la matrice des constantes élastiques soit positivement définie (critère de Born). Une matrice est positivement définie si ses déterminants d'ordre successifs qui la composent sont tous positifs.

La condition de stabilité dynamique ou mécanique d'un réseau implique que la variation d'énergie sous toute petite déformation est positive. Cette condition peut être formulée en termes des constantes élastiques  $C_{ij}$  [36].

Pour le système cubique, ces critères sont donnés par les relations suivantes :

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

$$C_{11} - C_{12} > 0$$

$$C_{44} > 0$$

$$C_{11} > 0$$

Et le module de compression  $\beta_0$  doit satisfaire le critère :

$$C_{12} < \beta < C_{11}$$

Ces critères sont satisfaits étudiée, le composé  $\text{SrTiO}_3$  est mécaniquement stable dans les deux approximations GGA et LDA.

L'anisotropie présente la dépendance des propriétés d'un matériau avec la direction de la mesure. Elle est définie par le facteur d'anisotropie A ou encore le rapport de Zener Z qui est le rapport des deux constantes de cisaillement  $C_{44}$  et  $C_s$ ,  $C_s$  est la constante de cisaillement dans le cas isotrope, elle est donnée par la relation suivante :

$$C_s = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \quad (\text{III. 4})$$

Pour les systèmes cubiques, Le facteur d'anisotropie est donné par la relation suivante [32]:

$$A = Z = \frac{C_{44}}{C_s} = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{III. 5})$$

Pour un cristal isotrope, on a  $A=1$  et l'écart par rapport à 1 est une mesure du degré d'anisotropie. Si  $A < 1$  le cristal est plus rigide le long de la direction  $\langle 100 \rangle$  du cube, alors que si  $A > 1$ , il est plus rigide le long des axes  $\langle 111 \rangle$  [37]. Le facteur d'anisotropie de composé étudié est reporté dans le Tableau III.3. Il a été trouvé que  $A \neq 1$  pour le composé binaire  $\text{SrTiO}_3$ , indiquant ainsi qu'il est élastiquement anisotropes.

Pour notre matériau  $A > 1$ , ce qui indique qu'il est plus rigide suivant les directions diagonales  $\langle 111 \rangle$ .

La connaissance des constantes élastiques nous permet de calculer la compressibilité B, Les modules d'Young et de cisaillement E et G, ainsi que le coefficient de Poisson  $\nu$  qui sont des paramètres importants dans les applications technologiques et fournissent une description fondamentale du comportement mécanique d'un matériau, peuvent être calculés à partir des formules ci-dessous :

$$\beta = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{III. 6})$$

$$G = \frac{1}{2} \left[ \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} + \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \right] \quad (\text{III. 7})$$

$$E = \frac{9\beta G}{3\beta + G} \quad (\text{III. 8})$$

$$\nu = \frac{3\beta - 2G}{2(3\beta + G)} \quad (\text{III. 9})$$

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.4.

Les valeurs calculées du module de cisaillement G, module de Young E pour le composé SrTiO<sub>3</sub> sont en accord avec la valeur théorique rapportée dans la référence [31] dans un intervalle d'incertitude relative inférieure à 4% pour GGA. En termes de calculs expérimentales nos résultats notamment pour le module de cisaillement G, module de Young E sont en accord avec ceux de la référence [33] dans un intervalle d'incertitude relative inférieure à 7%.

Le module de compressibilité B est plus élevé en valeur comparé au module de cisaillement G, par conséquent les matériaux étudiés sont plus résistifs au changement de volume (compression) qu'au changement de forme (cisaillement).

Le coefficient d'anisotropie A de SrTiO<sub>3</sub> supérieure à 1, donc le matériau SrTiO<sub>3</sub> est anisotrope et plus rigide suivant les directions diagonales <111> pour la GGA.

**Tableau III.4** Le facteur de compressibilité B<sub>0</sub> (GPa), l'anisotropie (A), le module de cisaillement G (GPa), le module de Young E (GPa), le coefficient de poisson  $\nu$ , le rapport B/G et le module de cisaillement C' (GPa) de SrTiO<sub>3</sub> pour la structure pérovskite. en utilisant les deux approximations GGA et LDA.

Matériau	Paramètres	Nos calculs	Autres calculs	Exp
SrTiO <sub>3</sub>	B	169.69 <sup>a)</sup>	175.33 <sup>c)</sup>	175 <sup>d)</sup>
		221.73 <sup>b)</sup>		174.06 <sup>e)</sup>
	A	1.02 <sup>a)</sup>	0.91 <sup>c)</sup>	1.108 <sup>e)</sup>
		0.93 <sup>b)</sup>		
	G	108.41 <sup>a)</sup>	112.23 <sup>c)</sup>	116.66 <sup>e)</sup>
	139.7 <sup>b)</sup>			
E	268.13 <sup>a)</sup>	277.44 <sup>c)</sup>	286.23 <sup>e)</sup>	
	346.36 <sup>b)</sup>			
B/G	1.57 <sup>a)</sup>	1.56 <sup>c)</sup>	1.49 <sup>e)</sup>	
	1.59 <sup>b)</sup>			

$\nu$	0.24 <sup>a)</sup>	0.24 <sup>c)</sup>	0.191 <sup>e)</sup>
	0.24 <sup>b)</sup>		
$C'$	107.16 <sup>a)</sup>	118.79 <sup>c)</sup>	119 <sup>f)</sup>
	149.45 <sup>b)</sup>		

<sup>a)</sup> Nos calculs avec GGA; <sup>b)</sup> Nos calculs avec LDA; <sup>c)</sup> Ref.Theor. [31]FLAPW-GGA; <sup>d)</sup> Exp. Ref. [24];  
<sup>e)</sup> Exp. Ref. [33]; <sup>f)</sup> Exp. Ref. [38];

La valeur du coefficient de Poisson ( $\nu$ ) pour les matériaux covalents est petite ( $\nu= 0.1$ ), alors que pour les matériaux ioniques, une valeur typique est de 0,25. Dans notre cas, la valeur  $\nu$  est de 0,24 dans les deux approximations LDA et GGA, c'est-à-dire qu'il faut supposer une contribution ionique plus élevée dans la liaison intra-atomique. Pour ce composé des valeurs plus élevées du module de Young par rapport au module de compressibilité  $B$  pour SrTiO<sub>3</sub> indiquent que le matériau est difficile à casser la dureté d'un matériau. Le module de compressibilité  $B$  représente la résistance à la rupture, tandis que le module de cisaillement  $G$  représente la résistance à la déformation plastique. Afin de classer les composés comme des matériaux fragiles ou ductiles, on a calculé le rapport  $B/G$ , avec la valeur critique qui sépare les comportements ductile /fragile égale à 1.75 (fragile < 1.75 < ductile). Donc, on remarque que la valeur  $B/G$  est inférieure à 1.75, alors la valeur du rapport  $B/G$  de composé SrTiO<sub>3</sub> présente un rapport inférieur à 1.75, expliquant sa fragilité.

### III.5 Calcul des propriétés thermodynamiques de composé SrTiO<sub>3</sub>

#### III.5.1 Introduction

La thermodynamique est la science qui s'intéresse aux rapports qui existent au sein de la matière entre des propriétés très générales telles que l'énergie, la pression ou la température, ainsi qu'à la façon dont évolue l'état de ces systèmes.

Pour calculer les propriétés thermodynamiques des matériaux considérés dans la présente thèse, nous avons employé de calcul appelé GIBBS. Ce programme a été élaboré par Blanco et ces collègues [39,41]. La méthode du calcul utilisé dans GIBBS est bien décrite

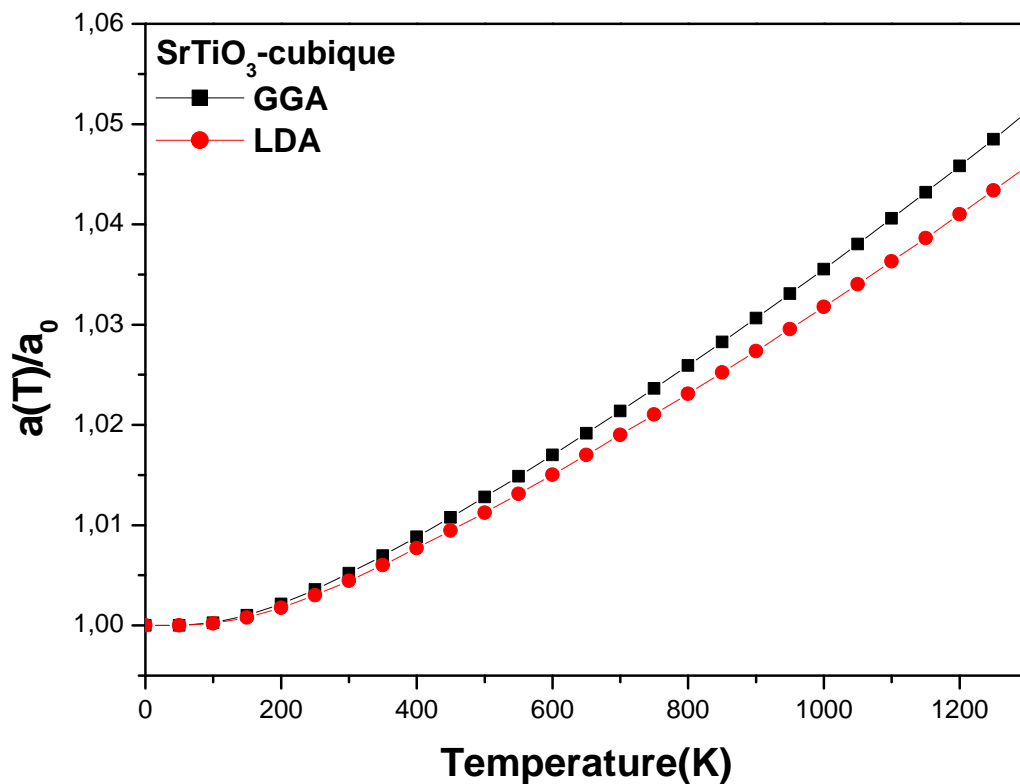
dans la référence[40]. Le programme GIBBS qu'est basé sur le modèle quasi-harmonique de Deby sous température, en générale, similaire pour le composé  $\text{SrTiO}_3$ .

### III.6.2 Paramètre de maille sous température

La variation relative de paramètre de maille en fonction de la température pour le composé  $\text{SrTiO}_3$ , dans les deux approximations LDA et GGA est montrée sur la figure III.5.

Nous pouvons remarquer que le paramètre du réseau augmente quasi-linéairement avec l'augmentation de la température. Nous pouvons noter à partir de cette courbe, que le paramètre du réseau est presque constant dans l'intervalle de température 0-100 K. La dilatation du réseau n'apparaît qu'au-delà de cette température.

Les valeurs de paramètre de maille obtenues à  $T = 300$  K sont égales 3.87 pour LDA et 3.96 pour GGA.



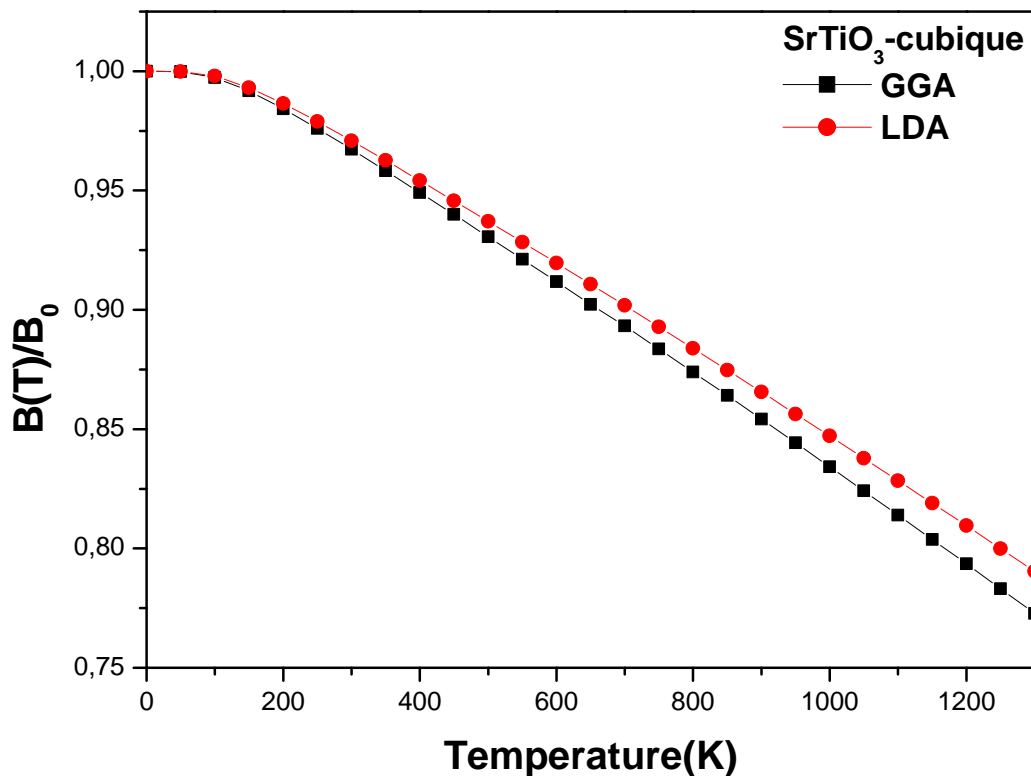
**Figure III.5** La variation relative des paramètres de maille de  $\text{SrTiO}_3$  en fonction de la température pour les deux approximations GGA et LDA.

### III.5.3 Module de compressibilité

Sur la figure III.6, nous représentons la variation en fonction de la température du module de compressibilité de  $\text{SrTiO}_3$  en utilisant les deux approximations LDA et GGA.

Nous notons à partir de cette figure que le module de compression décroît graduellement en fonction de la température. Pour des températures  $T \geq 100$  K, le module de compression  $\beta_0$  de  $\text{SrTiO}_3$  décroît linéairement avec l'augmentation de la température. La décroissance du module de compression avec l'accroissement de la température s'explique par l'augmentation du volume de matériau étudié résultante de l'augmentation de la température.

A température  $T = 300$  K, le module de compression est égal à 190.816 GPa et 160.36 GPa pour LDA et GGA respectivement.



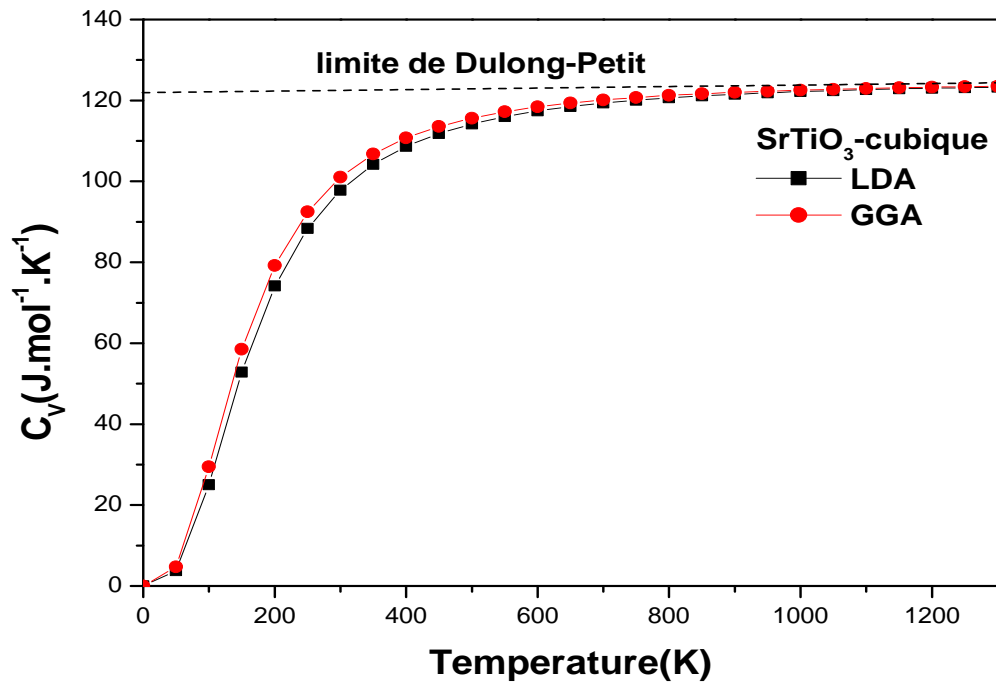
**Figure III.6** La variation relative du module de compression  $\beta_0$  de  $\text{SrTiO}_3$  en fonction de la Température pour les deux approximations GGA et LDA.

### III.5.4 La capacité calorifique à volume constante $C_V$ et à pression constante $C_P$ de $\text{SrTiO}_3$

La connaissance de la capacité calorifique d'une substance fournit non seulement une donnée essentielle de ses propriétés vibrationnelles mais elle est également nécessaire dans beaucoup d'applications. Pour un solide,  $C_V$  se définit comme la dérivée de son énergie interne  $U$  par rapport à la température à volume constant. La figure III.7 montre la chaleur spécifique calculées à volume constant  $C_V$  de composé  $\text{SrTiO}_3$  pour les deux approximations LDA et GGA.

Il apparaît que  $C_V$  affiche le même comportement sous température pour les deux approximations. La capacité calorifique  $C_V$  des systèmes étudiés, révèle deux comportements différents en fonction de la température dans la gamme considérée, à des températures élevées, elle augmente lentement et converge vers la limite de Dulong-Petit [41] ( $C_V(T) \sim 15R \cong 124.08 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ). D'après ce résultat,  $C_V$  est indépendante de la température; ce comportement est commun à tous les solides à haute température indiquant que l'énergie thermique à haute température excite tous les modes de phonons, par contre aux températures suffisamment basses,  $C_V$  augmente rapidement avec  $T$ , elle est proportionnelle à  $T^3$  [42].

Les valeurs de  $C_V$  obtenues à  $T=1300 \text{ K}$  sont égales à  $123.29 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour LDA et  $123.51 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour GGA.

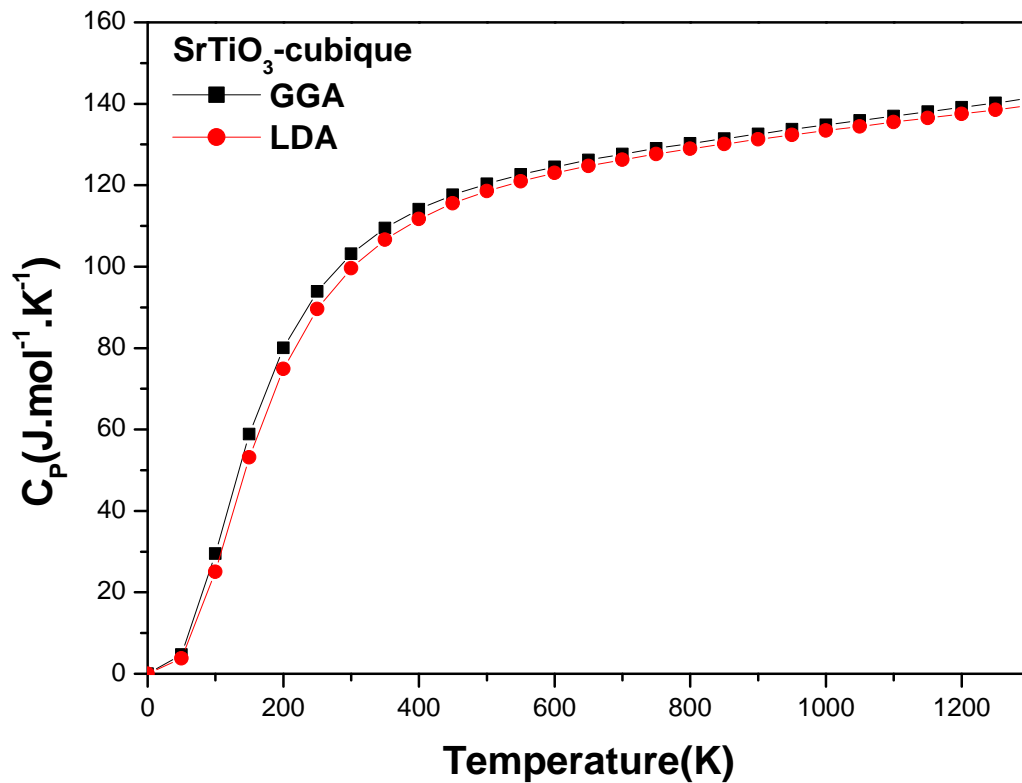


**Figure III.7** Changement de la capacité calorifique à volume constante ( $C_V$ ) de  $\text{SrTiO}_3$  en fonction de la température pour les deux approximations GGA et LDA.

La variation de la capacité calorifique à pression constante  $C_P$  en fonction de la température est schématisée sur la Figure III.8 pour le composé  $\text{SrTiO}_3$  pour les deux approximations LDA et GGA.

À basse température, les formes des courbes de  $C_V$  et de  $C_P$  sont similaires. Les données de  $C_V$  et  $C_P$  sont proportionnelles à  $T^3$ . À des températures élevées ; lorsque  $T > 400 \text{ K}^\circ$ , et que le  $C_P$  s'écarte du  $C_V$  et que les tendances soient linéaires avec la température dans les deux approximations LDA et GGA.

A température  $T = 1300 \text{ K}$ , le  $C_P$  est égal à  $139.57 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  et  $141.37 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  pour LDA et GGA respectivement pour  $\text{SrTiO}_3$ .



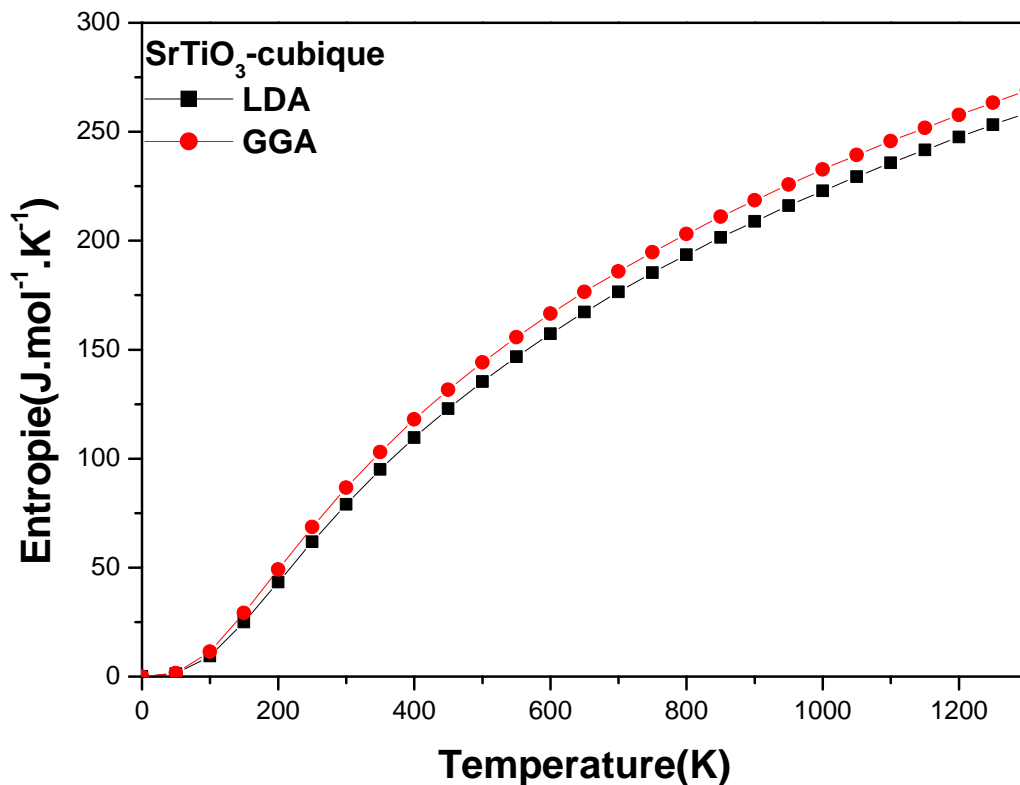
**Figure III.8** Changement de la capacité calorifique à pression constante ( $C_P$ ) de  $\text{SrTiO}_3$  en fonction de la température pour les deux approximations GGA et LDA.

### III.5.5 L'entropie du système S

La variation de l'entropie  $S$  par rapport à la température est présentée sur la Figure III.9. Il apparaît que l'entropie affiche le même comportement sous température pour le composé  $\text{SrTiO}_3$  pour les deux approximations GGA et LDA.

A des températures très basses, nous montrons que  $S$  augmente fortement avec l'augmentation de la température  $T$ . En fait, à des températures suffisamment basses, les excitations de vibrations proviennent uniquement de vibrations acoustiques; à des températures élevées, elle augmente lentement et devient plus semblable à un comportement sous-linéaire (l'entropie proportionnelle à  $T^\alpha$ ,  $\alpha < 1$ ).

Les valeurs calculées de l'entropie à  $T = 300$  K sont égales à  $79.06977 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour LDA et  $86.60 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour GGA.

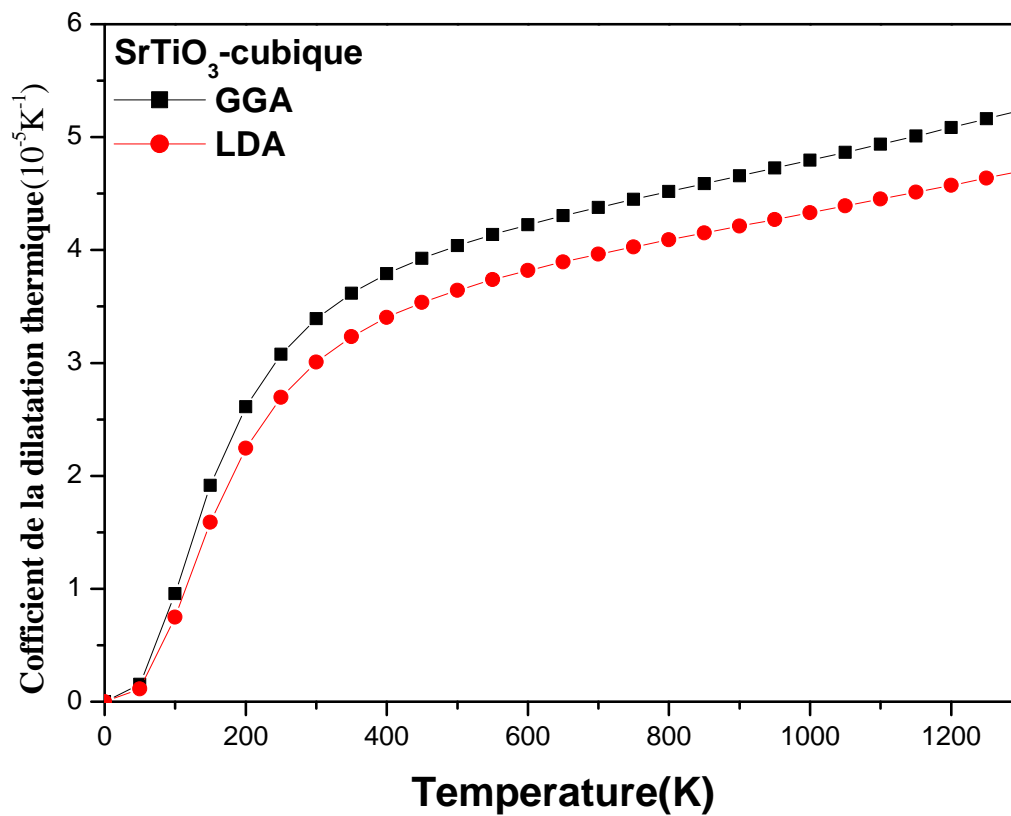


**Figure III.9** Variation de l'entropie  $S$  par rapport à la température pour le composé  $\text{SrTiO}_3$  pour les deux approximations GGA et LDA.

### III.5.6 Coefficient d'expansion thermique

La figure III.10, nous présente l'effet de la température sur la dilatation thermique  $\alpha$ . On montre que le coefficient d'expansion thermique  $\alpha$  augmente avec la température jusqu'à 400 K°. Au-dessus de cette température,  $\alpha$  s'approche progressivement d'une augmentation linéaire avec l'augmentation de la température.

A  $T=300$  K, la dilatation thermique  $\alpha$  est de sont égales à  $3,01 (10^{-5} \text{ K}^{-1})$  pour LDA et  $3.39(10^{-5} \text{ K}^{-1})$  pour GGA.



**Figure III.10** La variation du coefficient d'expansion thermique  $\alpha$  de  $\text{SrTiO}_3$  en fonction de la Température pour les deux approximations GGA et LDA.

*Références Bibliographiques*

- [1] M. E. Lines, A. M. Glass, Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials, Clarendon Pres, Oxford (1977).
- [2] Y. Xu, Ferroelectric Materials and Their Applications, Elsevier Science Publishers B.V, Amsterdam (1991).
- [3] F. Jona, G. Shirane, Feroelectric Crystals, Dover Publications, New York, (1993).
- [4] A. Ohkubo, A. Ohmoto, J. Nishimura, T. Makino, Y. Segawa, and M.Kawasaki, Apl.Surf. Sci. 52 (2006), 2488
- [5] Y. Deng, Y.L. Du, M.S. Zhang, J.H. Han, and Z. Yin, Solid StateCommun. 135(2005), 221.
- [6] J.W. Liu, G. Chen, Z.H. Li, and Z.G. Zhang, J. Solid State Chemistry179 (2006), 3704.
- [7] C. Aruta, Phys. Status Solidi A 183 (2001), 353.
- [8] N. Erdman, K.R. Poepelmeier, M. Asta, O. Warshkow, D.E. Elis, andL.D. Marks,Nature 419 (2002), 55.
- [9] R. Dropard, Z. Yu, J. Ramdani, L. Hilt, J. Curless, C. Overgard,J.L.Edwards Jr., J.Finder, K. Eisenbeiser, and W. Ooms, Mater. Sci. Eng. B87 (2001), 292.
- [10] A.B. Kozyrev, T.B. Samoilova, A.A. Golovkov, E.K. Holmann, D.A.Kalinikos, V.E.Loginov, A.M. Prudan, O.I Soldatenkov, D. Galt, C.H.Mueller, T.V. Rivkin, and G.A.Koepf, J. Appl. Phys. 84 (1998), 3326 ;H. Takashima, R. Wang, N. Kasai, A. Shoji, and M.Itoh, Appl. Phys. Lett. 83 (2003), 2883.
- [11] X. Gonze et al., First-principles approach to material and nanosystem properties, Comput. Phys. Commun. 180(2009), 2582.
- [12] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev. 136 (1964), 864.
- [13] M. Teter, Additional condition for transferability in pseudopotentials, Phys. Rev. B 48, (1993), 5031.
- [14] H. J. Monkhortst, J. D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, Phys. Rev. B 13 (1976), 5188.
- [15] A.A. Maradudin, E.W. Montroll, G.H. Weiss,I.P.Ipatova, Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation, Academic Press, New York (1971).
- [16] F. D.Murnaghan, Proceedings of the National Academy of Sciences, Vol. 30 (1944) 244.
- [17] Andria L. da Rosa, SeungMiLee&Evgenipenev ; Fritz-HqberInstut der Max-Planck-Gesellschaft Abt.-Theorie ;the FHIMD Toolkit User's Manual; Version 10, April (2002).

- [18] 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.
- [19] A. P. Sakhya et al., Electronic structure and elastic properties of ATiO<sub>3</sub> (A = Ba, Sr, Ca) perovskites: A first principles study, *Indian Journal of Pure and Applied Physics* Vol. 53 (2015) , 102-109.
- [20] S. Piskunov, E. Heifets, R. I Eglits, G. Borstel, *Comput. Mater. Sci.* 29(2004) 165.
- [21] E. Mete, R. Shaltal, and S. Ellialtioglu, *Phys. Rev. B* 68,(2003), 035119.
- [22] T. Mitsui and S. Nomura (eds.), “Numerical Data and Functional Relations in Science and Technology-Crystal and Solid State Physics,” Springer-Verlag, Berlin, (1982).
- [23] N. Nakagawa, H. Y. Hwang, and D. A. Muller, Why some interfaces cannot be sharp, *Nature Mater.* 5 (2006) , 204.
- [24] M. Fiscler, B. Bonello, A. Polian, and J.M. Leger, in *Perovskite : A Structure of Great Interest to Geophysics and Materials Science*, A. Navrotsky and D.J. Weidner (eds), AGU, Washington DC (1987) , 125-139.
- [25] S. Piskunov, E. Heifets, R. I Eglits, G. Borstel, *Comput. Mater. Sci.* 29 (2004) 165.
- [26] G.J. Fischer, Z. Wang, and S. –I. Karato, Elasticity of CaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub> perovskites up to 3.0 Gpa: the effect of crystallographic structure, *Phys. Chem. Minerals* 20 (1993), 97.
- [27] A. F. Wright, *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 2833.
- [28] O. H. Nielsen, and R. M. Martin, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 697.
- [29] D. R. Hamman , X. Wu, K. M. Rabe and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 035117.
- [30] 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.
- [31] A. P. Sakhya et al., Electronic structure and elastic properties of ATiO<sub>3</sub> (A = Ba, Sr, Ca) perovskites: A first principles study, *Indian Journal of Pure and Applied Physics* Vol. 53 (2015) , 102-109.
- [32] O. Diéguez, K. M. Rabe, and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 72 (2005), 144101.
- [33] R.O. Bell and G. Rupprecht, Elastic Constants of Strontium Titanate, *Phys. Rev.* 129 (1963), 90.
- [34] M. Born, *Proc. Cambridge Philos. Soc* 36 (1940) ,160.

- [35] M. Born et K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, édité par Clarendon, Oxford (1956).
- [36] Zener C. *Elasticity and anelasticity of metals*. Chicago: University of Chicago Press (1948).
- [37] Newnham Robert E. *Properties of materials; anisotropy, symmetry, structure*. New York: Oxford University Press (2005).
- [38] Landolt-Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology - New Series, Group III Condensed Matter*, vol 36, subvol V (Berlin: Springer) chapter 1A (Simple Perovskite-Type Oxides) (2002), 116–47.
- [39] M. A. Bianco, E. Francisco, V. Luana, *Computer Physics Communications*. 158 (2004), 29.
- [40] M. A. Bianco, A. Martin Pendas, E. Francisco, J. M. Recio, R. Franco, *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 368 (1996), 245.
- [41] M.J. Mehl, Pressure dependence of the elastic moduli in aluminum-rich Al-Li compounds, *Phys. Rev. B* 47 (1993), 2493.
- [42] Debye, P. *Ann. Phys* 39 (1912), 39.

# *Conclusion générale*

### *Conclusion générale*

Notre travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, élastiques et thermodynamique de titanate de strontium  $\text{SrTiO}_3$  dans la phase cubique ( $Pm\bar{3}m$ ). Nous avons utilisé un calcul ab-initio basée sur la méthode des pseudos potentiels et des ondes planes (PP-PW), sous le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC). Ainsi, nous avons utilisé et la méthode de la théorie des perturbation de la densité fonctionnelle (DFPT) pour étudier les propriétés élastiques. Les propriétés thermodynamiques ont été explorées avec le programme GIBBS qui est basé sur le modèle quasi-harmonique de Debye.

Dans la première partie consacrée aux propriétés structurales, nous avons calculé le paramètre de maille  $a_0$ , le module de compression  $B_0$ , sa dérivée première  $B'_0$  et l'énergie totale de la maille élémentaire de titanate de strontium  $\text{SrTiO}_3$ , nous avons noté en excellent accord de nos résultats avec les résultats obtenus expérimentales et théoriques.

D'un côté, nous avons calculé les constants élastique  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  de Titanate de strontium  $\text{SrTiO}_3$  dans la phase cubique, nos résultats concordance de nos résultats avec ceux de l'expérimental et théorique pour la GGA et ne sont pas en accord avec l'expérience pour LDA. Pour mieux comprendre la stabilité de phase, nous avons calculé les critères de stabilité généralisée de titanate de strontium  $\text{SrTiO}_3$ . Nous avons trouvé que le  $\text{SrTiO}_3$  est mécaniquement stable dans la phase cubique. En plus, nous avons calculé le facteur d'anisotropie élastique de  $\text{SrTiO}_3$ . Nos résultats montrent que le facteur d'anisotropie est supérieur à 1, donc titanate de strontium  $\text{SrTiO}_3$  est anisotrope. Afin de classier les composés comme des matériaux fragiles ou ductiles, on a calculé le rapport  $B/G$ , avec la valeur critique qui sépare les comportements ductile /fragile égale à 1.75 (fragile < 1.75 < ductile). Donc, on remarque que la valeur  $B/G$  est inférieure à 1.75, alors la valeur du rapport  $B/G$  de composé  $\text{SrTiO}_3$  présente un rapport inférieur à 1.75, expliquant sa fragilité.

Enfin, nous avons aussi étudié la variation des grandeurs thermodynamiques en fonction de la température telles que le volume, le module de compressibilité, le

coefficient d'expansion thermique  $\alpha$ , la capacité calorifique à volume constant  $C_V$ , capacité calorifique à pression constant  $C_P$  et l'entropie.

Notre contribution à l'étude de cette famille de matériaux n'est que le début pour l'étude de toutes les propriétés que présente cette famille c'est pourquoi nous proposons comme une nouvelle perspective l'étude d'autre propriétés physiques : optiques, diélectrique, magnétique et dynamiques

## Résumé :

Ce travail présente une étude des propriétés structurales et élastiques du composé SrTiO<sub>3</sub> dans la phase cubique ( $Pm\bar{3}m$ ). Nous avons utilisé un calcul ab-initio basée sur la méthode des pseudos potentiels et des ondes planes (PP-PW), sous le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC). Ainsi, nous avons utilisé la Théorie de Perturbation de la Fonctionnelle de la Densité (DFPT) pour le calcul des constantes élastiques. Les propriétés thermodynamiques ont été explorées avec le programme GIBBS qui est basé sur le modèle quasi-harmonique de Debye.

Les propriétés structurales (le paramètre de maille, le module de rigidité), mécaniques (constantes élastiques, module de cisaillement, le coefficient de Poisson et le module de Young), et thermodynamiques (La variation du volume, le module de rigidité, le coefficient d'expansion thermique  $\alpha$ , la capacité calorifique à volume constant  $C_V$ , capacité calorifique à pression constant  $C_P$  et l'entropie) de SrTiO<sub>3</sub> dans la phase cubique en fonction de la température, ont été calculées. Les résultats de notre simulation ont été interprétés et comparés aux résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

**Mots clés :** Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), Pérovskite, SrTiO<sub>3</sub>, Calcul Ab-initio, GIBBS, Constantes élastiques, Propriétés thermodynamiques.

## Abstract

In this work, we have studied the structural and elastic properties for the SrTiO<sub>3</sub> crystal in the cubic ( $Pm\bar{3}m$ ) phase. We performed ab-initio study based on the pseudo potential and plane wave (PP-PW) method under the formalism of the functional theory of density (DFT), using the approximation of the local density (LDA) and the generalized gradient approximation (GGA) for the term of the potential for exchange and correlation (XC). We used the density functional perturbation theory (DFPT). The thermodynamic properties have been investigated by using the GIBBS program, which is based on the quasi-harmonic model of Debye.

The structural parameters (lattice constant, bulk modulus), mechanical (elastic constant, Young's Modulus, shear modulus and Poisson's ratio), thermodynamic

properties (the variation of the volume, bulk modulus and thermal expansion coefficient, heat capacity at constant volume  $C_V$ , heat capacity at constant pressure  $C_P$  and entropy) as function of temperature of the SrTiO<sub>3</sub> cubic phase, are studied. The results of our simulations are discussed and compared to experimental and theoretical results when available.

**Keywords:** Density functional theory (DFT), Perovskite, SrTiO<sub>3</sub>, First principles calculation, GIBBS, Elastic constant, Thermodynamic properties.

## ملخص:

في هذا العمل قمنا بدراسة الخواص البنيوية والخواص المرورية للمركب SrTiO<sub>3</sub> الذي يتبلور على شكل مكعب ( $Pm\bar{3}m$ ). أجرينا الدراسة باستخدام حساب المبدأ الأول ab-initio، وتستند هذه الدراسة على الكمون الكاذب والموجات المستوية (PP-PW)، والتي تركز على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) في تقريب الكثافة المحلية (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA) لأجل حساب كمون التبادل-الارتباط (XC)، أيضا استعملنا نظرية تابع الكثافة المثار (DFPT) لحساب ثوابت المرورية.

لقد قمنا بدراسة الخواص البنيوية (ثابت الشبكة، معامل الانضغاط) الخصائص الميكانيكية (ثوابت المرورية، معامل يونغ، معامل الانزلاق، معامل بواسون)، الخصائص الترموديناميكية (ثابت الشبكة، معامل الانضغاط، معامل التمدد الحراري، السعة الحرارية بثبوت الحجم و الضغط، الأنتروبي) بدلالة درجة الحرارة للمركب SrTiO<sub>3</sub> في الطور المكعب. كما قمنا بمقارنة نتائجنا مع النتائج التجريبية والنظرية المتوفرة.

**الكلمات المفتاحية:** نظرية الكثافة الوظيفية، بروفيسكايت، SrTiO<sub>3</sub>، حساب المبدأ الأول ab-initio، GIBBS، ثوابت المرورية، الخواص الترموديناميكية.