

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 CHIMIE

N° :



DOMAINE : Sciences de la matière

FILIERE : CHIMIE

OPTION : CHIMIE DES MATÉRIAUX

**Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique**

Par :

GUERFA Ikram

BOUGUERRA Sana

Intitulé

**Étude ab initio des propriétés thermodynamiques et physiques
d'un matériau pérovskite**

Soutenu devant le jury composé de :

Bennabila Nabila	MC (B) Université de M'sila	Président
Berarma Khadidja	MC (A) Université de M'sila	Rapporteur
Saad Essaoud Saber	MC (A) Université de M'sila	Co- Encadreur
Raghdhi Amina	MC (B) Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2023/2024

Remerciement

La première et la dernière chose est pour Allah qui me donne la capacité suffisante pour terminer ce travail.

*Nous tenons à remercier notre superviseur, **Mme BERARMA Khadîdja** et notre Co-Encadrant **M SAAD ESSAOUD Saber**, pour les conseils, les encouragements et les conseils qu'elle nous a fournis tout au long de ce semestre. Nous avons eu beaucoup de chance d'avoir des superviseurs qui se souciaient profondément de notre travail et répondaient très rapidement à nos questions et demandes.*

Nous tenons à remercier les membres du jury qui ont aimablement lu et examiné notre travail.

Un merci spécial à tous ceux qui nous ont soutenus pour mener à bien ce travail.



Dédicace :

A celui à qui dieu a confié prestige et dignité. A celui qui m'a appris à donner sans attendre.

A celui dont je porte le nom avec fierté.

Mon cher père et à mon ange dans la vie.

Au sens de l'amour et au sens de la tendresse

Ma chère mère.

*A mes frères, leurs femmes et leurs enfants (**Hichem, Ilham, Iyad, Djawed**)*

(Mahdi, Radhia, Adem, Amir), a mon petit frère (wassim).

*Mes sœurs (**Rima, Hanane, Nawel**) Leurs hommes et leurs enfants.*

*A mes meilleurs amies (**Sanaa, Cheyma, Nada, Yasmine**)*

*A mon soutien e à mon épaule, près de qui j'accomplirai ma vie et la moitié de ma religion (**K.khalil**).*

G. Ikram





*Un immense merci à ma famille
Mes frères (Farhat, Oussama, Ahmed Anisse) et
Ma sœur (Amina), en particulier à
Mes parents, pour leur amour, leur patience et leur
soutien indéfectible. Leur confiance en moi et leurs
encouragements constants m'ont donné la force de
persévérer dans les moments difficiles.*

*Enfin, je souhaite exprimer ma reconnaissance à
toutes les personnes et institutions qui, directement
ou indirectement, ont contribué à la réalisation de
ce mémoire, que ce soit par leur expertise, leurs
ressources ou leur soutien moral.*

B. Sana



SOMMAIRE

Introduction.....	1
--------------------------	----------

Chapitre I : Généralités sur la pérovskite

I. Généralités sur les oxydes mixtes .../.....	4
I.1- Les pérovskites	4
I.2- Description de la structure pérovskite ABO_3	5
I.2.1. Les pérovskites simples	5
I.2.2. Les structures pérovskites complexes	5
I.2.3. Structure cubique idéale.....	5
I.3- Type des Pérovskites	6
I.3.1. Pérovskite tétragonale.....	6
I.3.2. Pérovskite Rhomboédrique.....	7
I.3.3. Pérovskite Orthorhombique	7
I.3.4. Pérovskite monoclinique et triclinique	8
I.3.5. Polymorphisme	9
I.4- Stabilité de la structure pérovskite.....	10
I.4.1. Condition géométrique	10
I.4.2. L'ionicité des liaisons anions-cations	11
I.5- Propriétés des matériaux pérovskites et leurs application	11
Références.....	14

Chapitre II : La théorie de la fonctionnelle De la densité (DFT) Et La méthode des ondes planes Augmentées linéarisées.

II.1. Introduction... ..	18
II.2. L'équation de Schrödinger... ..	18
II.3. Approximation de Born Oppenheimer.....	18

II.4.	L'approximation de Hartree-Fock...	19
II.5.	La théorie de la fonctionnelle de la densité.....	19
	II.5.1. Equations de Kohn-Sham... ..	20
II.6.	Les différents types de fonctionnelles d'échange corrélation... ..	22
	II.6.1. L'approximation de la densité locale (LDA).....	22
	II.6.2. L'approximation de gradient généralisé (GGA)... ..	22
II.7.	Méthode de calcul.....	23
	II.7.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)... ..	23
	II.7.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)... ..	25
	II.7.2.1- Les bases de la méthode (FP-LAPW)... ..	25
	II.7.3. Code Wien2k... ..	26
	Références.....	28

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1.	Introduction.....	30
III.2.	Détails de calcul par le code Wien2K	30
	III.2.1. Test de convergence.....	30
III.3.	Propriétés structurales de SrSnO ₃	36
	III.3. 1.Structure cristalline	36
	III.3.2. Détermination des propriétés structurales de SrSnO ₃	37
III.4.	Propriétés électroniques... ..	37
	III.4.1. Structure de bande	37
	III.4. 2.Densité d'état électronique.....	38
III.5.	Propriétés optiques.....	40
	III.5.1 Calcul de la fonction diélectrique imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ et réelle $\epsilon_1(\omega)$	40
	III.5.2 Calculs Coefficient d'absorption... ..	42

III.5.3. Calculs de la réflectivité et de l'indice de réfraction	43
III.6. Propriétés thermodynamiques	45
III.6.1 Variation du volume et module de compressibilité en fonction de la température et la pression	45
III.6.2 Le coefficient de dilatation thermique α	46
III.6.3 La capacité calorifique.....	47
Références.....	50
Conclusion	52

Listes des figures

Figure I.1 : structure cristalline de la pérovskite cubique idéale ABO_3	5
Figure I.2 : la structure Pérovskite Tétraгонаle	6
Figure I.3 : la structure Pérovskite Rhomboédrique	7
Figure I.4 : la structure Pérovskite Orthorhombique	8
Figure I.5 : la structure Pérovskite Monoclinique et triclinique... ..	9
Figure I.6 : transition de phase dans $BaTiO_3$; $KNbO_3$	9
Figure I.7 : Directions de déformation dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre	11
Figure II.1 : Diagramme de cycle auto-cohérent dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....	21
Figure II.2 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle	24
Figure II.3 : L'organigramme des programmes du code Wien2k... ..	27
Figure III.1 : changements d'énergie total du composé $SrSnO_3$ dans l'endurance des changements du coefficient de coupe.....	28-29-30
Figure III.2 : La structure cristalline de $SrSnO_3$	33
Figure III.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé $SrSnO_3$	34
Figure III.4 : la structure de bande de composé $SrSnO_3$ par les approximations GGA – LDA... ..	37
Figure III.5 : La densité d'état totale de $SrSnO_3$ par les approximations GGA – LDA	39
Figure III.6 : La densité d'état partielle des atomes : Sr, Sn, Sr.....	39
Figure III.7 : la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique du composé $SrSnO_3$	40
Figure III.8 : Le coefficient d'absorption des composés $SrSnO_3$	43
Figure III.9 : la réflectivité de composé $SrSnO_3$	43
Figure III.10 : L'indices de réfraction de composé $SrSnO_3$	44
Figure III.11 : Variation du volume de la cellule en fonction de la température à différentes pressions... ..	45

Figure III.12 : Variation du module de compressibilité de la cellule en fonction de la température à différentes pressions... ..	45
Figure III.13 : Variation de la dilatation thermique volumique α en fonction de la température de composé SrSnO ₃ à différentes pressions... ..	47
Figure III.14 : Variation de la capacité calorifique à pression constante C_p de composé SrSnO ₃ en fonction de la température à différentes pressions... ..	47
Figure III.15 : Variation de la capacité calorifique à volume constant C_v de composé SrSnO ₃ en fonction de la température à différentes pressions.....	48

Listes des tableaux

Tableau III.1: Valeurs des propriétés structurales du composé SrSnO ₃ calculées à l'aide des deux approximations.....	35
Tableau III.2: gap énergétique du composé SrSnO ₃ calculé par GGA et LDA	37
Tableau III.3: Les valeurs statiques de $\epsilon_1(0)$ et $n(0)$ du composé SrSnO ₃ avec les deux approximations GGA et LDA	44

Introduction

Introduction

Les pérovskites sont une classe de matériaux qui ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs propriétés remarquables et de leurs vastes applications dans divers domaines tels que les domaines photovoltaïques, électroniques et énergétiques.

Les pérovskites ont révolutionné le domaine des cellules photovoltaïques grâce à leur capacité à atteindre des rendements de conversion d'énergie très élevés. En moins de dix ans, les cellules solaires à pérovskite ont atteint des efficacités comparables, voire supérieures, à celles des cellules solaires en silicium, qui dominent le marché.

Les études sur les matériaux pérovskites sont cruciales pour le développement de nouvelles technologies dans les domaines de l'énergie renouvelable, de l'électronique, de l'optoélectronique et bien d'autres.

Les propriétés des matériaux pérovskites peuvent être ajustées par divers moyens, tels que la substitution ionique, le dopage, les conditions de traitement, et la modification de la structure cristalline. Cette flexibilité rend les pérovskites particulièrement importantes pour un large éventail d'applications technologiques, allant des cellules solaires aux dispositifs électroniques et optoélectroniques. La recherche continue dans ce domaine vise à optimiser ces propriétés pour surmonter les défis actuels et maximiser les performances et la durabilité des dispositifs à base de pérovskites.

Compte tenu de la grande importance acquise par les composés pérovskites, de nombreux groupes de recherche théoriques et expérimentaux ont entamé des recherches sur des composés pérovskites de différentes structures afin d'explorer leurs propriétés et ensuite de choisir le domaine le plus approprié pour leur utilisation. Parmi les méthodes théoriques les plus importantes qui ont été largement répandues dans l'étude des composés pérovskites figurent celles qui combinent le quantum et le calcul via la simulation informatique. Cela est dû au fait que les méthodes de simulation sont moins coûteuses du point de vue matériel ainsi que du point de vue du temps. Elles permettent également de tester l'influence de nombreux facteurs et de contrôler les influences externes.

De plus, les méthodes de simulation permettent de mettre à jour les concepts et les relations mathématiques au fur et à mesure des améliorations afin d'essayer de rapprocher le plus possible les résultats théoriques des résultats expérimentaux.

Ce travail a pour but de contribuer à la détermination des propriétés structurales électroniques ainsi que les propriétés optiques du pérovskite SrSnO_3 , qui est à notre avis moins étudiés surtout théoriquement, en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) par le programme Wein2k. Les propriétés thermodynamiques ont été calculées en utilisant l'approximation quasi harmonique de Debye implémentée dans le code Gibbs 2.

Le mémoire sera organisé comme suit :

- Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur les pérovskites en particulier : leurs structures cristallines ainsi que leurs propriétés et applications.
- Dans la deuxième partie sont exposées les méthodes ab-initio, les différentes approximations et la théorie de la Fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que le code WEIN2K utilisé.
- Le troisième chapitre est réservé à la présentation des résultats obtenus et les interprétations que nous pouvons faire. Plus particulièrement la présentation de l'étude des propriétés structurales, électronique optique et thermodynamique.
- Enfin nous concluons ce travail en rappelant les principaux résultats obtenus.

Chapitre I :

Généralités sur les Pérovskites

I - Généralités sur les oxydes mixtes :

Les oxydes mixtes sont des composés solides composés de différents types de cations métalliques ayant des états d'oxydation variés. Les ions oxydes O^{2-} se combinent avec les cations afin de créer des structures cristallographiques clairement définies. Il est crucial de prendre en compte les méthodes de préparation, la nature chimique des cations et la composition chimique de ces oxydes. Les cations modifient les caractéristiques physiques de ces matériaux, comme la structure cristallographique, la conductivité électrique et la surface spécifique, ce qui entraîne des changements significatifs dans leur comportement électrochimique [1].

On regroupe les oxydes mixtes en trois catégories :

- **Les pérovskites :** sont des oxydes présentant la formule ABO_3 , où A est un cation élevé et B est un cation faible d'un métal de transition, comme le $CaTiO_3$ ou le $SrTiO_3$.
- **Les spinelles :** sont généralement des oxydes de formule AB_2O_4 où A et B qui font partie des métaux de transition. Il y a des spinelles qui représentent les cations A^{+2} et B^{+3} dans le cas de (Co_3O_4) , ainsi que des spinelles qui représentent les cations A^{+2} et B^{+3} dans le cas de $(MnCo_2O_4)$.
- **Les pyrochlores :** sont composés de $A_2B_2O_7$, où A est un cation avec un degré d'oxydation +3 et B avec un degré d'oxydation +4, comme $Bi_2Ru_2O_7$, $La_2Zr_2O_7$. Le plus fréquemment, il s'agit de composés constitués de terres rares et de cations tétravalents.

1.1- Les pérovskites :

La pérovskite occupe une position prépondérante dans les systèmes ternaires appelés ABX_3 , ce qui s'explique non seulement par sa présence répandue, mais aussi par un ensemble de propriétés intéressantes et bénéfiques associées à ce type de structure. Pour introduire les propriétés catalytiques des oxydes de pérovskite, nous fournirons une brève introduction aux principes fondamentaux de la cristallographie de ce type de structure [2].

I.2- Description de la structure pérovskite ABO_3 :

Deux catégories de pérovskites peuvent être identifiées en fonction de l'occupation des sites A et B :

I.2.1. Les pérovskites simples :

Caractérisées par l'occupation des sites A ou B par un seul type d'atome ($BaTiO_3$, $KNbO_3$, $NaTaO_3$, $PbTiO_3$, $CaTiO_3$...).

I.2.2. Les structures pérovskites complexes :

Sont constituées de deux types d'atomes ($PbMg_{\frac{1}{3}}Nb_{\frac{2}{3}}O_3$, $PbSc_{\frac{1}{2}}Ta_{\frac{1}{2}}O_3$, $Na_{\frac{1}{2}}Bi_{\frac{1}{2}}TiO_3$, $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$, $PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O_3$...) [3].

I.2.3. Structure cubique idéale :

La structure parfaite est peu fréquente. Les formes distordues sont généralement observées, où la symétrie est diminuée par la rotation des octaèdres BO_6 ; les phases de type pérovskite idéale de symétrie $Pm\bar{3}m$ sont non polaires. Les différentes phases polaires font partie de systèmes de symétrie plus bas. Effectivement, les mailles sont légèrement déformées et présentent différentes formes de déformation ; ces déformations sont causées par une faible déformation qui correspond à un tassement des octaèdres d'oxygène avec un décentrage de l'ion favorisé par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin [4].

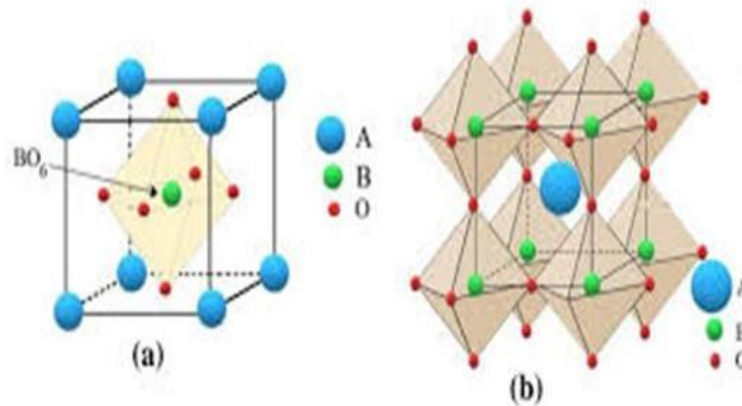


Figure 1 : - structure cristalline de la pérovskite cubique idéale ABO_3 .

Il s'agit d'une structure tridimensionnelle où le cation le plus petit, B, se trouve dans un environnement octaédrique grâce à des sommets, tandis que le cation A se trouve au centre de polyèdres de 12 oxygènes reliés entre eux par des faces carrées.

I.3- Type des Pérovskites :

Peu d'études réalisées sur les pérovskites démontrent une symétrie cubique idéale, à l'exception des cas où le matériau est soumis à des températures extrêmement élevées [5]. Il a été prouvé que la symétrie de ces oxydes est généralement orthorhombique ou rhomboédrique, et dans certaines situations, elle est rhomboédrique. Sont plus rares, sont tétraogonales ou sont monocliniques [6]. La symétrie cubique idéale peut être altérée (allongée, déformée) en raison de différents paramètres.

I.3.1. Pérovskite tétraogonale :

Une structure tétraogonale déformée telle que la pérovskite $BaTiO_3$ Le titanate de baryum est un matériau ferroélectrique qui présente une structure quadratique de groupe d'espace $P4mm$ à température ambiante [7], avec des paramètres de maille tels que $a = 3,986 \text{ \AA}$ et $c = 4,026 \text{ \AA}$. Les octaèdres TiO_6 présentent de légères déformations qui dépendent de la phase cubique. Ces déformations résultent des mouvements des atomes de titane [8].

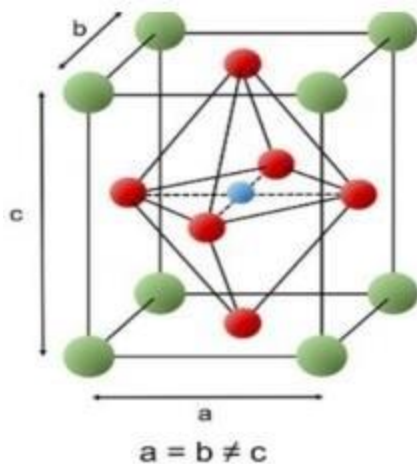


Figure 2 : - la structure Pérovskite Tétraogonale

I.3.2. Pérovskite Rhomboédrique :

En différents matériaux, il est possible que la maille cubique présente une légère déformation dans sa symétrie rhomboédrique. En cas de non-extension de la maille unitaire, il est envisageable de l'indexer à la maille unitaire qui contient une ou deux formules unitaires, respectivement avec des angles rhomboédriques de $\alpha \sim 90^\circ$ ou $\alpha \sim 60^\circ$.

Toutefois, en général, les anions sont déplacés selon les exigences de la maille de plus grande unité avec $\alpha \sim 60^\circ$. Les pérovskites rhomboédriques sont représentées par $LaAlO_3$, $PrAlO_3$, $LaNiO_3$, $LaCoO_3$. À température ambiante, $LaCoO_3$ présente une structure rhomboédrique, mais à des températures plus élevées, il subit deux transitions de phase intéressantes [9], se transformant à une autre phase rhomboédrique (R_{3c} à R_c). Dans cette phase, le cobalt trivalent est ordonné de manière à alterner les plans (111) avec des ions Co à haut et bas spin. Au-delà de 937°C , il y a une deuxième transition où le groupe d'espace $R3$ est conservé, mais l'angle baisse brusquement de $60,4$ à $60,0^\circ$.

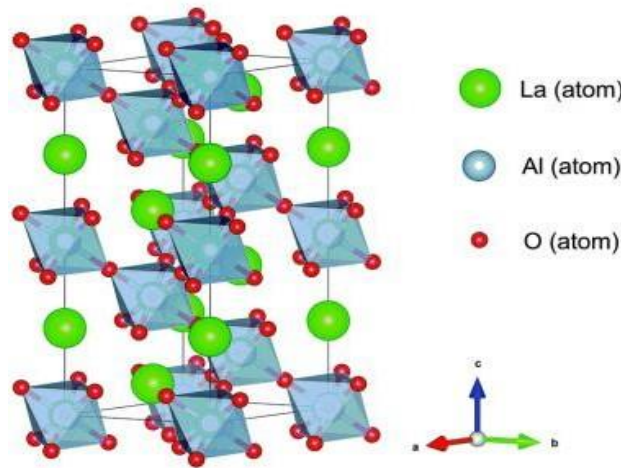


Figure 3 : - la structure Pérovskite Rhomboédrique

I.3.3. Pérovskite Orthorhombique :

Il est probable que la structure $GdFeO_3$ soit la plus prenante de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est Pb_{nm} et les paramètres de mailles sont : $a = 5.346 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$ et $c = 7.666 \text{ \AA}$, avec $Z = 4$. Ces paramètres sont liés au pseudomaille cubique a' par : $a \sim b \sim \sqrt{2}a'$ et $c \sim 2a'$ [10].

Dans cette structure présentent une distorsion et une inclination. De plus, le polyèdre GdO_{12} présente une distorsion sévère. D'autres substances utilisant cette structure orthorhombique-distordue incluent $NaUO_3$, $NaMgF_3$, $LaYbO_3$ et de nombreux composés de lanthanide tels que $LnCrO_3$, $LnGaO_3$, $LnFeO_3$, $LnMnO_3$, $LnRgO_3$... etc [11].

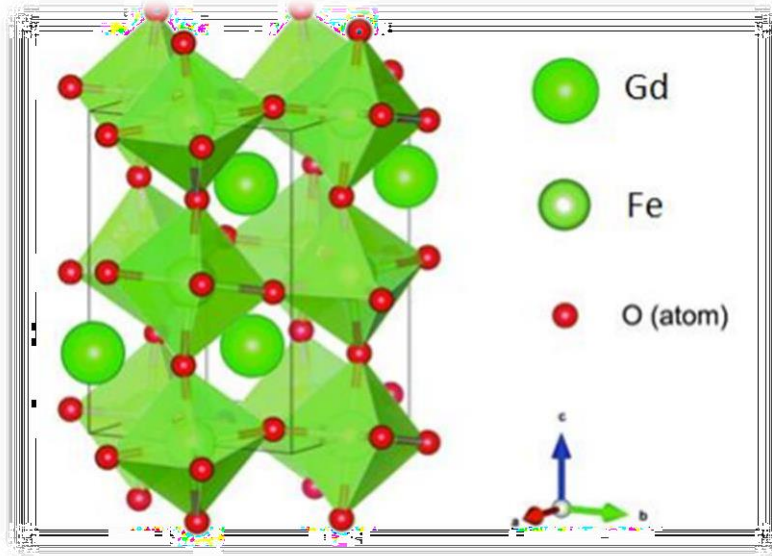
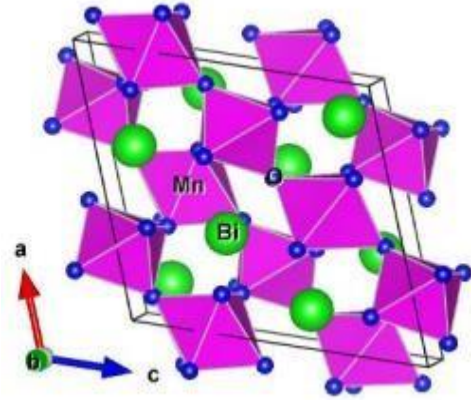


Figure 4 : - la structure Pérovskite Orthorhombique

I.3.4. Pérovskite monoclinique et triclinique :

Les mailles unitaires ($BiMnO_3$, $BiScO_3$) monocliniques ou ($AgCuF_3$ et $CsPbI_3$, $PbSnO_3$, $BiCrO_3$, etc.) tricliniques ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans beaucoup de cas, ces mailles se sont avérées être des pseudo-mailles d'une vraie maille multiple. Par exemple : les phases de-type $GdFeO_3$ ont été fréquemment classées sur les bases d'un pseudo maille monoclinique avec $a \sim b \sim a'$ et $\beta \sim 90^\circ$ [12].

Figure 5 : - la structure Pérovskite
Monoclinique et triclinique



I.3.5. Polymorphisme :

Comme mentionné auparavant, de nombreux matériaux de type pérovskite présentent diverses variations polymorphes. Certaines d'entre elles revêtent une grande importance en ce qui concerne ces caractéristiques physiques et leurs utilisations. Par exemple, on peut observer les modifications suivantes dans BaTiO₃ et KNbO₃ lorsque les températures augmentent :

Rhomboédrique ↔ orthorhombique ↔ tétragonale ↔ cubique

Toutes ces formes polymorphes ont une maille unitaire pseudo cubique avec $a' \sim 4 \text{ \AA}$, ce qui les rend réversibles. Il est important de souligner que les trois formes sont ferroélectriques à des températures plus basses [12].

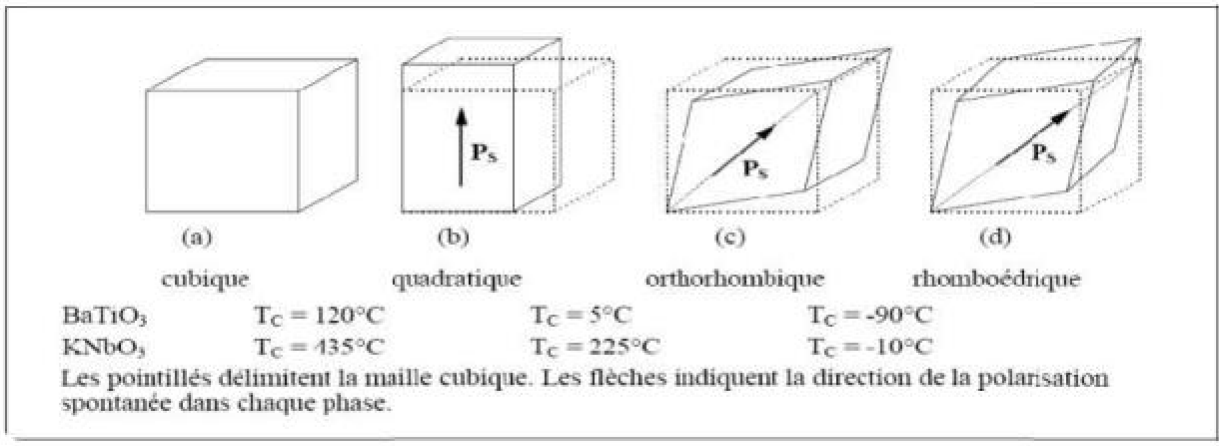


Figure 6 : transition de phase dans BaTiO₃, KNbO₃.

I.4- Stabilité de la structure pérovskite :

La stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement de deux facteurs :

I.4.1. Condition géométrique :

Un critère dimensionnel, nommé facteur de tolérance, a été établi par Gold Schmidt afin de caractériser les diverses structures dérivées de la structure pérovskite :

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

Les rayons ioniques respectifs des ions A, B et oxygène sont r_A , r_B et r_O . Les longueurs des liaisons A-O et B-O sont équilibrées par le facteur de tolérance t , qui indique la distorsion que subit la structure, comme la déformation, la rotation, le basculement des octaèdres ou la déformation du polyèdre de coordination de A, en raison des phénomènes de dilatation thermique et de compressibilité des liaisons.

Si $t = 1$, la structure est cubique dans le cas idéal. Une fois que cette valeur est dépassée, la maille est soumise aux distorsions suivantes [13] :

- $t > 1$: distorsion hexagonale (ex : $BaTiO_3$, $NaNbO_3$).
- $0.95 < t < 1$: structure cubique (ex : $BaZrO_3$)
- $0.90 < t < 0.95$: distorsion rhomboédrique (ex : $RbTaO_3$, $KNbO_3$)
- $0.80 < t < 0.90$: distorsion orthorhombique (ex : $LaMnO_3$, $GdFeO_3$, $PbTiO_3$)

Ces déformations se produisent lorsque les octaèdres d'oxygène se déforment et que l'ion B se décentre dans certaines directions favorisées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin. Ces orientations se présentent comme suit :

Les 3 axes d'ordre 4 (A_4) dans la phase quadratique :

- Les 6 axes d'ordre 2 (A_2) dans la phase orthorhombique.
- Les 4 axes d'ordre 3 (A_3) dans la phase rhomboédrique.

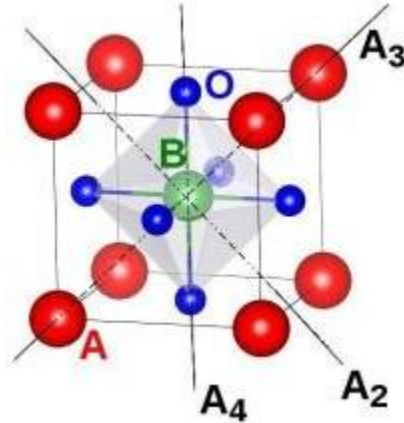


Figure 7 : -Directions de déformation dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.

Les ions B se déplacent principalement en raison d'un problème de liaison B-O dans l'octaèdre d'oxygène [14 - 18].

I.4.2. L'ionité des liaisons anions-cations :

Le degré d'ionité de la liaison anion-cation est le deuxième critère de stabilité de la structure pérovskite ABO₃.

La stabilité de la structure pérovskite est grandement influencée par la disparité d'électronégativité entre les différents ions. On peut évaluer la nature ionique de cette structure en se basant sur la différence d'électronégativité moyenne, selon l'échelle de Pauling [19] :

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

(X_{A-O}) : la différence d'électronégativité entre A et O.

(X_{B-O}) : la différence d'électronégativité entre B et O.

La stabilité thermique de la structure pérovskite est favorisée par des valeurs de ΔE élevées.

I.5- Propriétés des matériaux pérovskites et leurs applications :

Les matériaux pérovskites sont caractérisés par une structure cristalline spécifique qui leur confère des propriétés physiques et chimiques uniques [1-3]. Ils possèdent une combinaison unique de propriétés optiques, électroniques, thermoélectriques, catalytiques, magnétiques et mécaniques [4-8].

Les principales propriétés des matériaux pérovskites sont :

1-Propriétés Optiques

Les pérovskites halogénées (telles que les pérovskites organométalliques) présentent un coefficient d'absorption élevé dans la région visible, ce qui les rend particulièrement efficaces dans les applications photovoltaïques. Les diodes électroluminescentes (LEDs) et les lasers peuvent bénéficier d'une émission de lumière efficace grâce à la photoluminescence.

2-Propriétés Électroniques

Mobilité Élevée des Porteurs de Charge : Les pérovskites présentent une mobilité élevée des électrons et des trous, ce qui favorise le transport efficace des charges dans les dispositifs électroniques.

3-Propriétés Thermoélectriques

Les pérovskites peuvent avoir un bon coefficient thermoélectrique, permettant une conversion efficace de la chaleur en électricité.

4-Supraconductivité :

Les pérovskites sont des supraconducteurs à des températures élevées. Elles sont utilisées dans les condensateurs, les appareils à micro-ondes et l'électronique ultrarapide.

5-Piézoélectricité :

Ces pérovskites transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité, elles sont utilisées dans les microphones, circuit d'allumage et capteurs sous-marins.

6-Catalyseurs :

Elles accélèrent les réactions chimiques utilisées comme cathode dans les piles à combustible.

7-Magnétorésistance :

Les pérovskites changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique. Elles sont utilisées dans les bandes et les disques magnétiques.

8-Ferroélectricité :

La propriété selon laquelle un matériau possède une polarisation électrique à l'état spontané, polarisation qui peut être renversée par l'application d'un champ électrique extérieur comme BaTiO₃ et PZT.

Les pérovskites présentent des propriétés uniques et polyvalentes qui les rendent utiles pour une vaste gamme d'applications technologiques [[9-11], allant de l'énergie renouvelable et de l'électronique à la catalyse et au stockage d'énergie. Leurs capacités prometteuses continuent de stimuler la recherche et le développement dans de nombreux domaines scientifiques et industriels.

- Cellules solaires.
- LEDs (diodes électroluminescentes).
- Lasers.
- Détecteurs et capteurs.
- Transistors et dispositifs électroniques.
- Stockage d'énergie.
- Thermoélectricité.
- Catalyse.
- Mémoire et stockage de données.

Références Bibliographiques

- [1] : P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, Physical Review 136, B864 (1964).
- [2]: Cheong, S. W., & Mostovoy, M. (2007). Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity. Nature Materials, 6(1), 13-20.
- [3]: Yamasaki Y., Sagayama, H., Abe, N., Arima, T., Sasai, K., Matsuura, M., ... & Tokura, Y. (2008). Cycloidal spin order .
- [4] : FRAHTIA-BENOTMANE K., PICOT S, (2013).
- [5]: CHANDLER C. D., ROGER C., HAMPDEN-SMITH M. J.
- [6]: R.L. Hines, (1997).
- [7] : Fadil F. Z., Aillerie M., Lamcharfi T., Abdi F.
- [8] : A. Khareif, (2012).
- [9]: Ramesh, R., & Spaldin, N. A. (2007).
- [10]: Mukherjee T., Pleimling M., Binek C.
- [11]: Bichurin M. I., Petrov V. M., Tuskov D. S., Belyshev A. A., Srinivasan G., Nan C. W.
- [12]: C.Y. Benaissa, (2018), Structures Magnétiques des Pérovskites de type ABC₃ Etude Du premier principe, Thèse, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, Mostaganem

- [13] : C. Kittel, Introduction (1972).
- [14] : Al-Aqtash, N., Al-Reyahi, A. Y., Al Azar, S., Essaoud, S. S., Maghrabi, M., Mufleh, A., ... & Berarma, K. (2024). An ab-initio study on the physical properties of double perovskite Cs₂AgXBr₆ (X= S, Te, Se). *Materials Today Communications*, 38, 108222.
- [15] : Andreani, L. C., Bozzola, A., Kowalczewski, P., Liscidini, M., & Redorici, L. (2019). Silicon solar cells: toward the efficiency limits. *Advances in Physics: X*, 4(1), 1548305.
- [16] : Kumar, V. B., Gouda, L., Porat, Z. E., & Gedanken, A. (2016). Sonochemical synthesis of CH₃NH₃PbI₃ perovskite ultrafine nanocrystal sensitizers for solar energy applications. *Ultrasonics sonochemistry*, 32, 54-59.
- [17] : Rong, Y., Hu, Y., Mei, A., Tan, H., Saidaminov, M. I., Seok, S. I., ... & Han, H. (2018). Challenges for commercialisations pérovskite Solar celles. *Science*, 361(6408), eaat8235.
- [18] : Sun, Q., Chen, H., & Yin, W. J. (2018). Do chalcogenide double perovskites work as solar cell absorbers: a first-principles study. *Chemistry of Materials*, 31(1), 244-250.
- [19] : Andreani, L. C., Bozzola, A., Kowalczewski, P., Liscidini, M., & Redorici, L. (2019). Silicon solar cells: toward the efficiency limits. *Advances in Physics: X*, 4(1), 1548305.
- [20] : Aqtash, N. A., Al Azar, S. M., Al-Reyahi, A. Y., Mufleh, A., Maghrabi, M., Essaoud, S. S., ... & Mousa, A. A. (2023). First-principles calculations to investigate structural, mechanical, electronic, optical, and thermoelectric properties of novel cubic double Perovskites X₂AgBiBr₆ (X= Li, Na, K, Rb, Cs) for optoelectronic devices. *Molecular Simulation*, 49(16), 1561-1572

Chapitre II :

La théorie de la fonctionnelle

De la densité (DFT)

Et

La méthode des ondes planes

Augmentées linéarisées

II.1. Introduction :

Les propriétés physiques d'un système solide, illustré par l'image d'électrons légers en mouvement autour de noyaux lourds, dépendent du comportement de sa structure électronique. La mécanique quantique fournit le cadre idéal à cette étude. Cela revient à résoudre l'équation de Schrödinger mentionnée ci-dessous (éq II. 1) [1]. Donc c'est un point de départ pour toutes les études quantiques du système quantique des cristaux.

II.2. L'équation de Schrödinger :

Le calcul de l'énergie totale d'un tel système en interaction est obtenu dans le cas général par résolution de l'équation de Schrödinger des états stationnaires [1].

$$\mathbf{H}\psi = E\psi \quad (II. 1)$$

Avec H est l'opérateur hamiltonien, ψ est une fonction d'onde multi-particules décrivant l'état du système et E son énergie totale. Généralement, l'opérateur hamiltonien s'écrit :

$$H = (T_e + T_z + V_e + V_z + V_{ez}) \quad (II.2)$$

T_e : L'énergie cinétique totale des électrons :

T_z : L'énergie cinétique totale des noyaux :

V_e : L'énergie d'interaction des électrons deux par deux

V_z : L'énergie d'interaction des noyaux deux par deux :

V_{ez} : L'énergie d'interaction noyaux-électrons :

L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme :

$$(T_e + T_z + V_e + V_z + V_{ez}) \psi (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) = E\psi (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \quad (II.3)$$

Pour la plupart des systèmes il est impossible de résoudre cette équation à cause du trop grand nombre de particules à prendre en compte et de la complexité des interactions qui en résultent [1]. Afin de les simplifier et de faciliter leur résolution, plusieurs approximations ont été développées et dont la première a été établie en 1927 par Max Born et Julius Robert Oppenheimer [2].

II.3. Approximation de Born Oppenheimer :

L'approximation de Born Oppenheimer dite adiabatique est la première des approximations utilisée pour la résolution de l'équation de Schrödinger pour les systèmes complexes. Elle sépare

le mouvement des électrons et des noyaux en se basant sur la différence de masse entre les noyaux atomiques et les électrons $M_n \gg m_e$, elle conduit donc à la séparation du l'Hamiltonien total en une partie électronique et une partie nucléaire reliée aux noyaux, ces derniers sont considérés fixes.

$$\mathbf{H}_T = \mathbf{H}_e + \mathbf{H}_n \quad (II.4)$$

$$\mathbf{H}_e = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{e-n} \quad (II.5)$$

Pour les états d'énergie électroniques du cristal, on n'utilise que l'équation (I les noyaux étant supposés fixes à leur position d'équilibre. Mais cette équation traduit l'évolution d'un système à n corps et demeure un problème très difficile encore à résoudre. Pour simplifier ce problème en se place dans l'approximation à un électron dite l'approximation de Hartree-Fock.

II.4. L'approximation de Hartree-Fock :

Cette approximation proposée par Hartree-Fock consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par tous les autres électrons et noyaux. L'Hamiltonien peut être écrit comme une somme des Hamiltoniens décrivant un seul électron.

De ce fait, la fonction d'onde ψ à n électrons se ramène à un produit de n fonctions d'ondes ψ_i à un seul électron :

$$\psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^n \psi_i(\vec{r}_i) \quad (II. 6)$$

$$\mathbf{H}_e = \sum_{i=1}^{N_e} \mathbf{H}_i \quad (II.7)$$

Où : \mathbf{H}_i l'hamiltonien correspondant à l'électron i

II.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité :

La méthode de Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Les N_e électrons dépendants de $3n$ coordonnées d'espace sont remplacés par leur densité $\rho(\mathbf{r})$ qui ne dépend plus que de 3 variables ; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement.

La **DFT** constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique du solide, car la réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul de l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons. C'est donc une méthode de choix pour l'étude des propriétés physiques de l'état fondamental des solides.

Pour les méthodes DFT, l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique (ρ) du système. Un des grands attraits des méthodes DFT est de résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$.

Les électrons sont des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle [1], par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique ($\rho(\mathbf{r})$).

Ce sont Thomas [7] et Fermi [8] qui ont exprimé l'énergie en termes de densité. Mais la théorie de la DFT a été établie, formellement, en 1964 par deux théorèmes qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article fondamental [5].

II.5.1. Equations de Kohn-Sham :

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

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

$$E(\rho) = T(\rho) + E_H(\rho) + E_{xc}(\rho) + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d^3r \quad (II.8)$$

Avec :

$T(\rho)$: est l'énergie cinétique du système d'électrons non-interagissant, $E_H(\rho)$ est le terme de Hartree, l'interaction Coulombienne classique et $E_{xc}(\rho)$ est l'énergie d'échange et de corrélation, donnée par :

$$E_{xc}(\rho) = [T(\rho) - T_s(\rho)] + [E_{xc}(\rho) - E_H(\rho)] \quad (II.9)$$

A travers cette approche, Kohn et Sham ont donc transféré ce qui n'est pas connu dans le terme le plus petit, E_{xc} . De ce fait, l'erreur commise sera faite sur une petite contribution à l'énergie totale du système.

Le choix de Kohn et Sham de se référer à un système fictif de N électrons sans interaction implique la résolution de N équations de Schrödinger "monoélectroniques".

Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations indépendantes, les équations de Kohn- Sham :

✓ La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons

$$\rho(\mathbf{r}) \rightarrow V_{eff}[\rho(\mathbf{r})] = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (II.10)$$

✓ La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger Monoélectroniques dans le but d'obtenir les ϕ_i

$$V_{eff}(\mathbf{r}) \rightarrow [-\frac{1}{2}\Delta + V_{eff}] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (II.11)$$

✓ La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions d'onde mono électroniques :

$$\phi_i(\mathbf{r}) \rightarrow \rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (II.12)$$

Ces trois équations du fait de leur interdépendance doivent être résolues de manière auto cohérente illustrée par l'organigramme de la Figure (II.I). On commence d'abord par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} , construite à partir d'une superposition de densités atomiques :

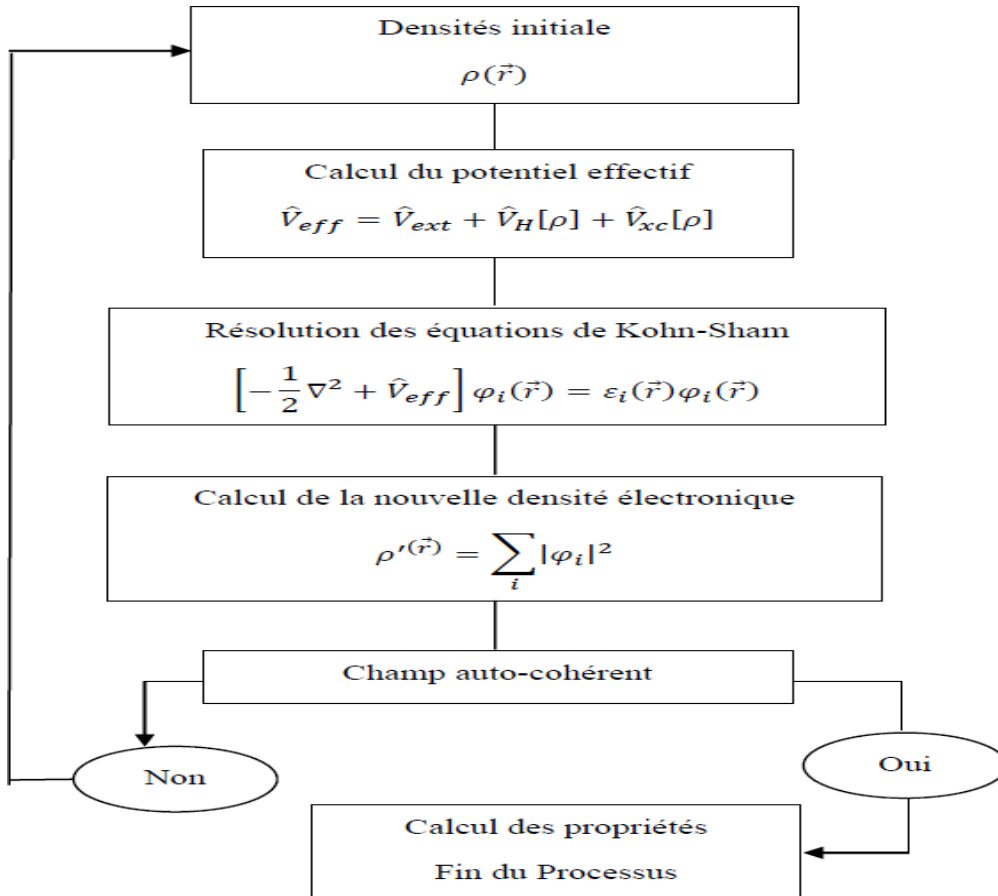


Figure (II.I) : Diagramme de cycle auto-cohérent dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

II.6. Les différents types de fonctionnelles d'échange corrélation :

Différents types d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc} ont été développées, parmi lesquelles on cite les suivantes :

II.6.1. L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation la plus simple de l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} est celle de la densité locale (LDA). L'idée de LDA est de substituer la densité électronique d'un système réel par celle d'un gaz d'électrons homogène. En d'autres termes, on suppose que dans une petite région spatiale, la distribution de charges d'un gaz non-homogène à une densité similaire a une distribution de charges d'un gaz homogène.

Ainsi, l'hypothèse fondamentale contenue dans le formalisme de la LDA consiste à supposer que le potentiel d'échange-corrélation est une fonctionnelle de la densité électronique locale [6] et à considérer que la contribution de $E_{xc}^{LDA}(\rho)$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme

L'énergie d'échange-corrélation s'écrit:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\mathbf{v} \quad (II. 13)$$

Où $\varepsilon_{xc}(\vec{r})$ est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons homogène, de densité uniforme $\rho(\vec{r})$.

Le terme $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ peut-être approximé par une somme de deux contributions, l'une correspondant au terme d'échange, l'autre au terme de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_x^{LDA}(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c^{LDA}(\rho(\vec{r})) \quad (II. 14)$$

II.6.2. L'approximation de gradient généralisé (GGA) :

Dans l'approximation du gradient généralisé (GGA), le gradient de la densité $\vec{\nabla}\rho(r)$ est introduit afin de rendre compte du non homogénéité de la densité électronique réelle.

La GGA (Generalised Gradient Approximation) permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. De telles fonctionnelles ont la forme générale donné par l'équation :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} f_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), \vec{\nabla}\rho(\mathbf{r})] \quad (II. 15)$$

Où f_{xc}^{GGA} dépend en particulier de la GGA utilisée. Plusieurs expressions des énergies d'échange et de corrélation ont été proposées. En principe, il est possible de les conjuguer à volonté, mais, en pratique, seules quelques combinaisons sont utilisées. On retiendra plus particulièrement la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Par (LYP) [17], la fonctionnelle d'échange de Becke (B88) [18] et que la fonctionnelle d'échange-corrélation proposée par Perdew et Wang (PW91) [19] ainsi que la fonctionnelle proposée par Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [20] celle utilisée dans la présente thèse.

II.7. Méthode de calcul :

II.7.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW):

Nous trouvons l'origine de la méthode dans les travaux de Slater [33,34]. Après plusieurs modifications faites par Andersen [35]. Cette méthode devient la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

L'idée qui est à l'origine de la base des Ondes Planes Augmentées (Augmented Plane Wave, APW) est que, loin des noyaux, les électrons sont plus ou moins « libres », et peuvent être assez bien décrits par des ondes planes. Inversement, à proximité d'un noyau, l'électron se comporte plus ou moins comme s'il était dans un atome isolé. La méthode APW consiste, comme il est montré dans la Figure (II.2), à séparer l'espace en deux régions :

- 1- Région de cœur, cette région est limitée par des sphères atomiques (S) de rayon R_{mt} qui entourent les noyaux et ne se chevauchent pas. Une telle sphère est souvent appelée muffin tin sphère (nid d'abeille).
- 2- La région complémentaire hors des sphères, appelée région interstitielle. Dans cette région les fonctions d'ondes sont planes et le potentiel est constant. Pour plus de simplification, l'énergie à l'origine calculée peut être choisie de telle façon que U_0 soit nulle [$U_0 = 0$].

Donc, le potentiel s'écrit sous la forme :

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} U(r) & \text{pour } r \leq R_{mt} \\ 0 & \text{pour } r > R_{mt} \end{cases}$$

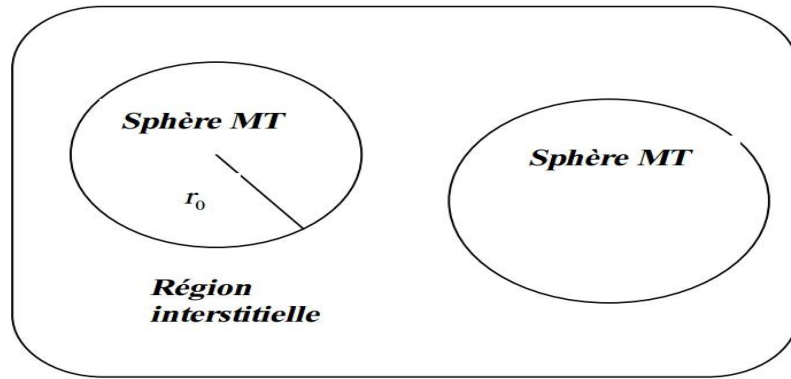


Figure. II.2 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle

A l'intérieur de la sphère muffin tin, une combinaison linéaire des harmoniques sphériques (Y_{lm}) est utilisée pour définir la fonction d'onde ϕ :

$$\phi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad r > R_{mt} \quad (II.16)$$

$$\phi(\vec{r}) = \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) \quad r < R_{mt} \quad (II.17)$$

A_{lm} : Sont des coefficients du développement en harmoniques sphériques

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

Ω : Volume de la maille unitaire.

C_G : Coefficients de développement.

$U_l(r)$ est la solution radiale qui satisfait l'équation de Schrödinger pour l'énergie E_l [36], qui peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r U_l = 0 \quad (II.18)$$

$V(r)$: La composante sphérique du potentiel dans la sphère (le potentiel muffin tin).

La convergence de cet ensemble de base est contrôlée par le paramètre de coupure « cutoff » paramètre $R_{mt}K_{max}$, d'où R_{mt} est le plus petit rayon atomique sphérique dans la cellule unitaire et K_{max} est la magnitude du plus large vecteur d'onde K dans la première zone de Brillouin irréductible, G est le vecteur du réseau réciproque et r est la position à l'intérieur des sphères.

II.7.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

II.7.2.1. Les bases de la méthode (FP-LAPW) :

Les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et leurs dérivés $U_l'(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction $U_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right) r U_l(r) = r U_l'(r) \quad (II. 19)$$

La fonction d'onde s'écrit comme suit :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U_l'(r)] Y_{lm}(r) & r < R_{mt} \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} & r > R_{mt} \end{cases} \quad (II. 20)$$

Où A_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction $U_l(r)$.

B_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction $U_l'(r)$.

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l comme suit :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) U_l'(E_l, r) + O((E - E_l)^2) \quad (II. 21)$$

Avec $O((E - E_l)^2)$ dénote l'erreur quadratique commise.

II.7.3. Code Wien2k :

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

NN : est un programme qui énumère les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer la valeur du rayon atomique de la sphère.

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

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

KGEN : Il génère une maille k dans la zone de *Brouillin*.

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition de la densité atomique générée dans LSTART.

Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité.

LAPW1 : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul les densités de valence.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange les densités d'entrée et de sortie

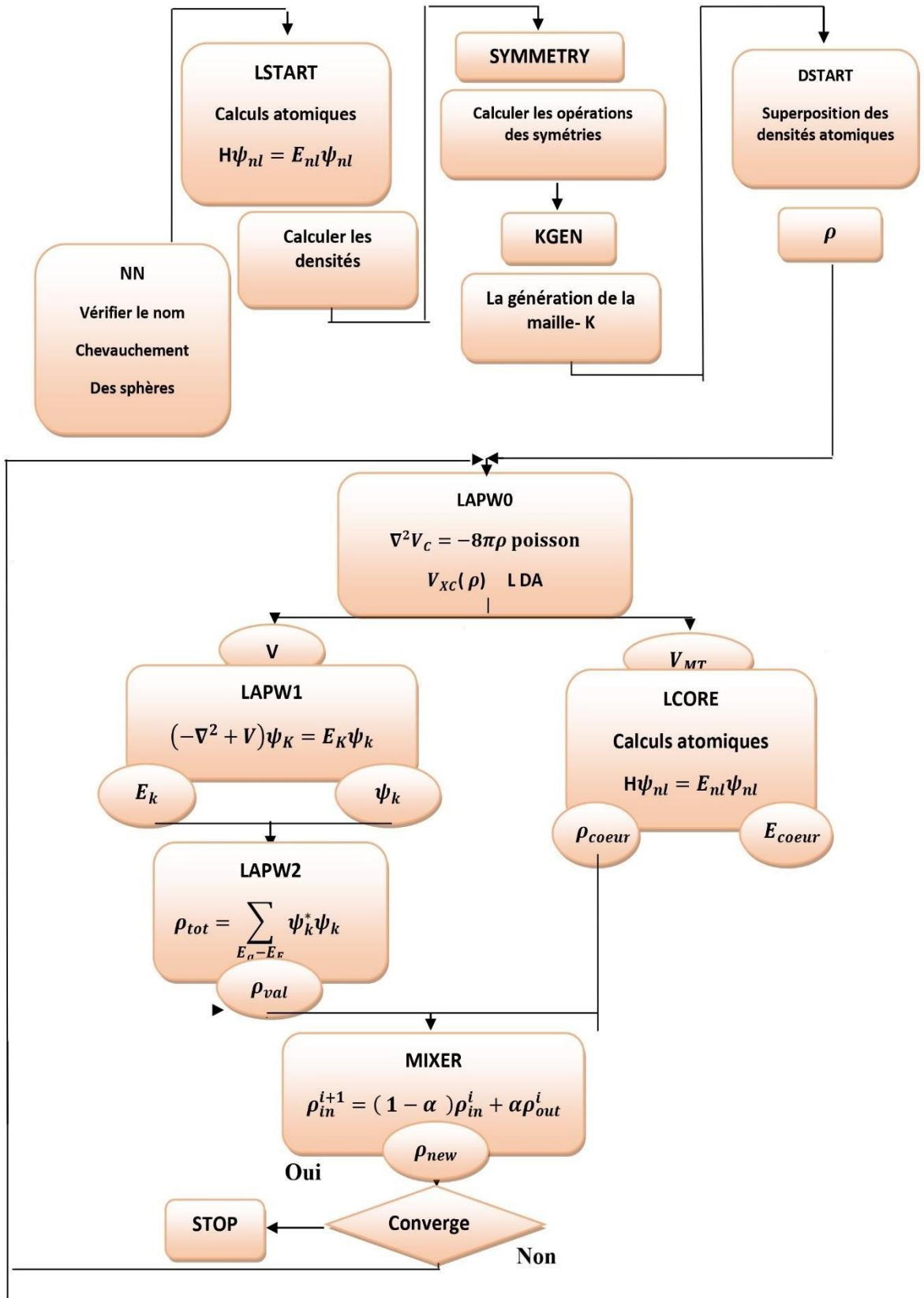


Figure. II.3: L'organigramme des programmes du code Wien2k.

References Bibliographies

- [1]: N. W. Ashcroft and N. d. Mermin. Solid State Physic. Ed. Holt, Rinehart and Winston Philadelphia, (1976).
- [2]: M. Born and J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87 (1927) 457.
- [3]: D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24 (1928) 89.
- [4]: V. Fock, Z. Phys. 62 (1930)795.
- [5]: L. H. Thomas. Proc. Camb. Philos. Soc. 23 (1927) 542.
- [6]: E. Fermi, Z. Phys. 48 (1928) 73.
- [7]: P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev 136 (1964) 864.
- [8]: K. Schwartz, Phys. Rev. B 5 (1972) 2466.
- [9]: C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, Phys. Rev. B 37 (1988) 785.
- [10]: A. D. Becke, Phys. Rev. A 38 (1988) 3098.
- [11]: J. P. Perdew, K. Burke and Y. Wang, Phys. Rev. B 54 (1996) 16533.
- [12]: J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [13]: J. C. Slater, Adv. Quantum Chem. 1 (1964) 35.
- [14]: J. C. Slater, Phys. Rev. 81 (1951) 385.
- [15]: O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12 (1975) 3060.
- [16]: D. D. Koelling and G. O. Arbman, J. Phys. F 5 (1975) 2041.
- [17]: P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave+local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Vienna, Austria), (2001).

Chapitre III :

Résultats et discussions

III.1. Introduction :

L'objectif de notre étude est de calculer les propriétés physico-chimiques du composé SrSnO_3 . Nous avons pour cela utilisé la méthode des ondes planes augmentées à potentiel total (FP-LAPW). Les résultats des calculs donnés dans cette partie sont obtenus par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [1- 3]. Cette méthode est implémentée dans le code WIEN2k basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). L'énergie d'échange et de corrélation est traitée par l'approximation du gradient généralisé (GGA) et LDA [4, 5]. Et le modèle quasi-harmonique de Debye pour le calcul des propriétés thermodynamiques.

III.2. Détails de calcul par le code Wien2K :

Dans la méthode (FP-(L) APW), la maille unitaire est divisée en deux régions : (i) les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (Muffin-tin sphères) de rayon R_{MT} , (ii) la région interstitielle (la région restante).

La première étape dans ce genre de calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul :

1- Les rayons de Muffin-tin (R_{MT}), donnés en unités atomiques (u.a). Le choix des R_{MT} est basé sur deux critères :

- * S'assurer de l'intégration de la majorité des électrons dans la sphère (Muffin-tin).
- * Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).

Les valeurs de R_{MT} utilisées pour Sr, Sn et O sont 2.2, 1.9 et 1.7 u.a respectivement, ce qui représente un bon choix pour notre calcul.

2- Le nombre de points k (K_{pt}) considéré dans la zone irréductible de Brillouin.

3- Le paramètre de coupure $R_{\text{MT}} K_{\text{max}}$, R_{MT} est le plus petit rayon de la sphère MT et K_{max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.

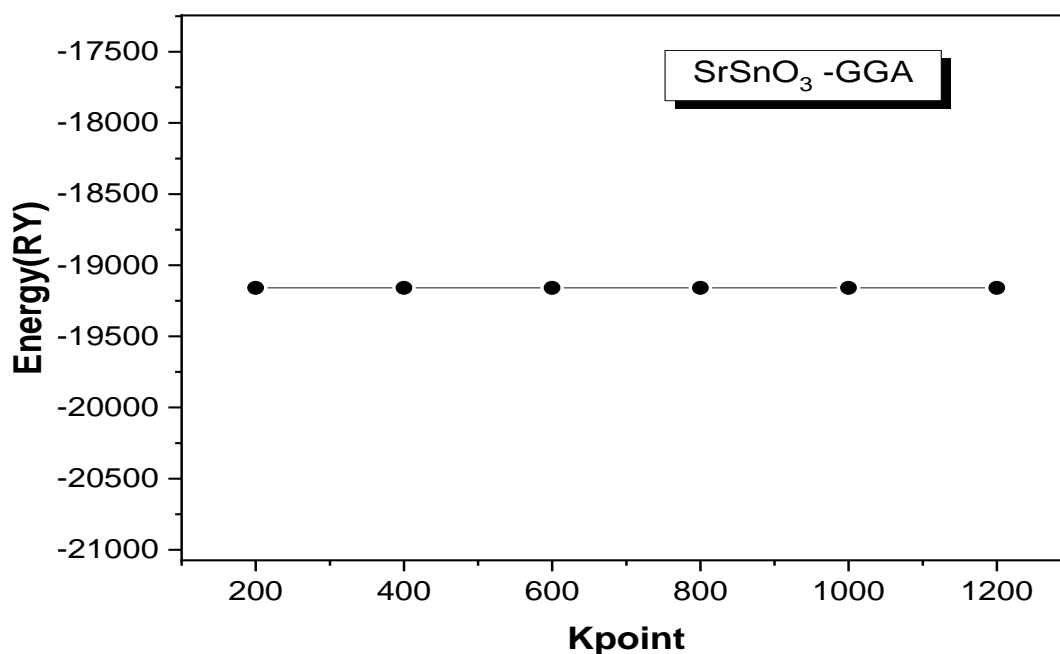
III.2.1. Test de convergence :

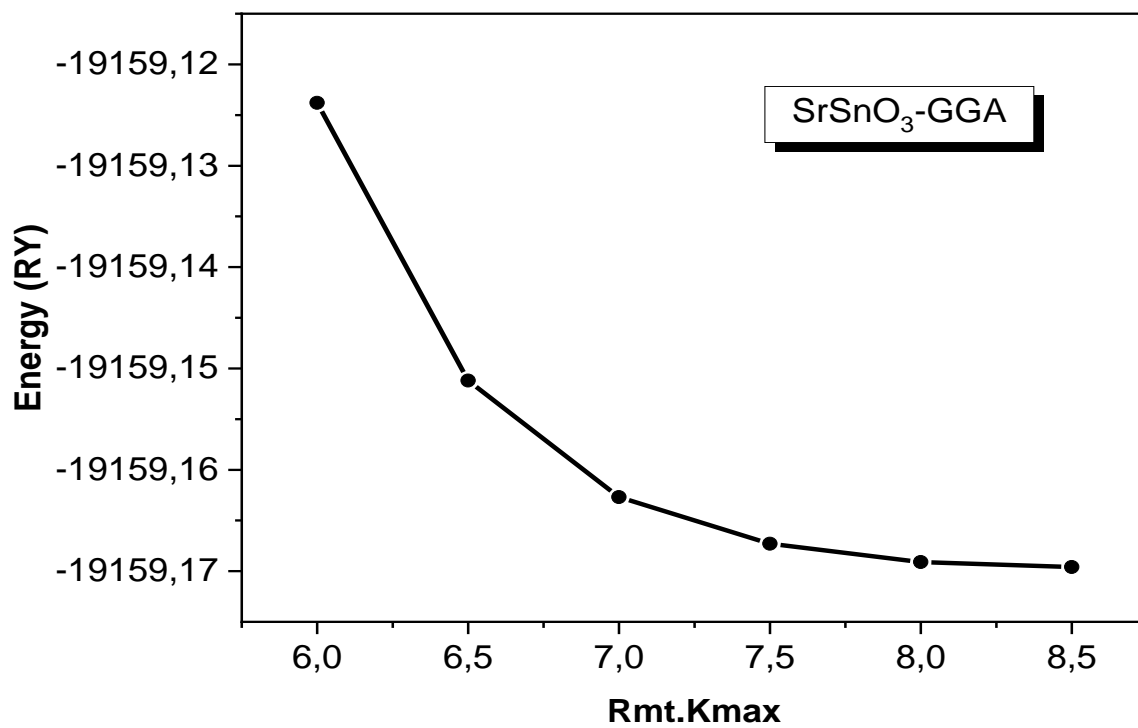
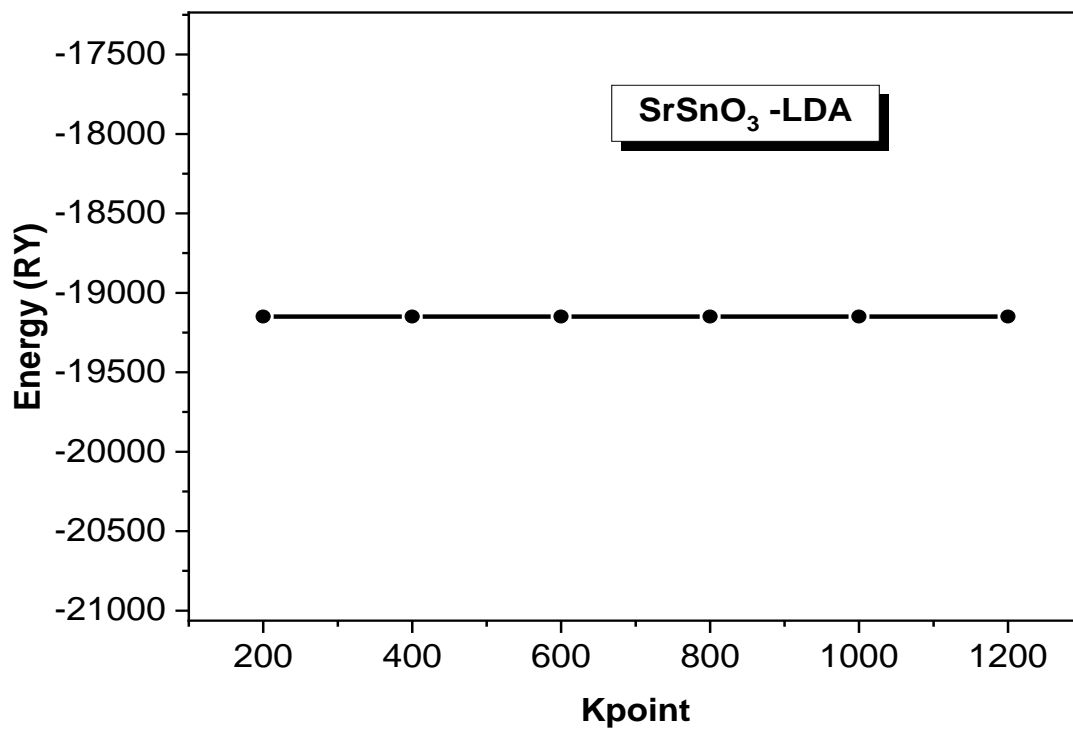
Afin d'avoir une bonne précision de résultats, les deux paramètres $R_{\text{MT}} K_{\text{max}}$ et K_{pt} , doivent obéir aux tests de convergence ($E = f(k_{\text{pt}})$ et $E = f(R_{\text{MT}} K_{\text{max}})$) afin de les désigner soigneusement en assurant la convergence de l'énergie totale du système avec plus de précision.

- Test 01 ; on fixe la valeur de $R_{MT} K_{max}$ égale et on varie les valeurs du nombre de points k_{pt} allant de 100 à 1400, et pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale et on trace la courbe $E = f(k_{pt})$ présentée sur la figure III.1 qui montre la variation de l'énergie en fonction des valeurs du nombre de points k .

- Test 02 ; Après la détermination du nombre de points k , on fixe cette dernière et on varie $R_{MT} K_{max}$ de 5 à 8.5, et pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale et on trace la courbe $E = f(R_{MT} K_{max})$ présentée sur la figure III.1.

D'après les résultats présentés dans la figures III.1, pour un calcul précis et avoir un bon résultat, les valeurs des paramètres $R_{MT} K_{max}$ et k_{pt} choisit sont 8 et 1000 respectivement pour le calcul des propriétés structurales, électroniques, optique et thermodynamiques.





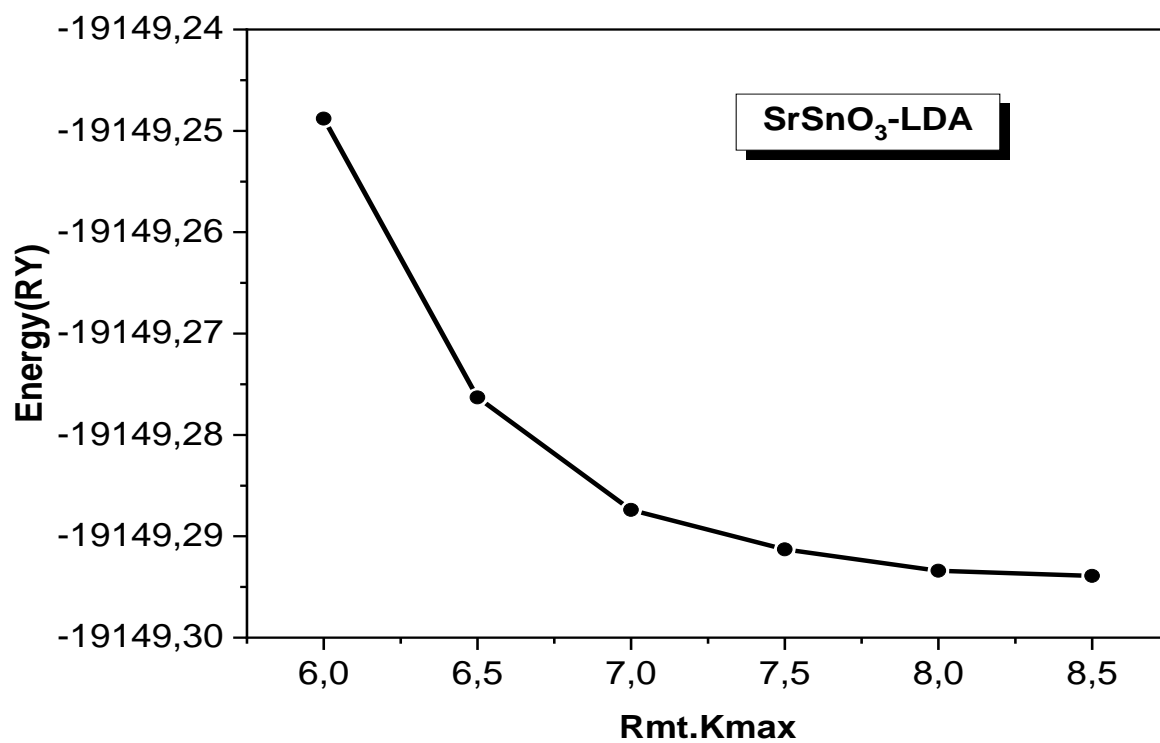


Figure.III.1 : changements d'énergie totale du composé SrSnO₃ dans l'endurance des changements du coefficient de coupe.

III.3. Propriétés structurales de $SrSnO_3$:

III.3. 1. Structure cristalline :

Le composé $SrSnO_3$ appartient à la famille des pérovskites, de formule générale ABX_3 . Il a une structure cubique idéale avec le groupe d'espace $Pm-3m$ (N0 221), ou :

-Cation A (Sr) : Les ions de strontium (Sr) occupent les sites A dans la structure de la pérovskite cubique. Dans cette structure, l'ion de strontium est de grande taille.

-Cation B (Sn) : Les ions d'étain (Sn) occupent les sites B dans la structure. L'ion d'étain est de plus petite taille par rapport à l'ion de strontium.

-Anion X (O) : Les ions oxygène (O) occupent les sites X dans la structure. Ils sont disposés de manière à former une structure cubique autour des ions de strontium et d'étain.

La disposition spécifique des ions dans la structure du pérovskite cubique $SrSnO_3$ est telle que chaque ion de strontium est entouré par huit ions oxygène, formant ainsi des liaisons ioniques. De même, chaque ion d'étain est également entouré par huit ions oxygène. La disposition cubique des ions oxygène dans la structure contribue à la stabilité de la structure cristalline.

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

A (0, 0, 0)

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

O (0.5, 0.5, 0)

O (0.5, 0, 0.5)

O (0, 0.5, 0.5).

La structure cristalline du pérovskite $SrSnO_3$ est représentée dans la figure III.2 :

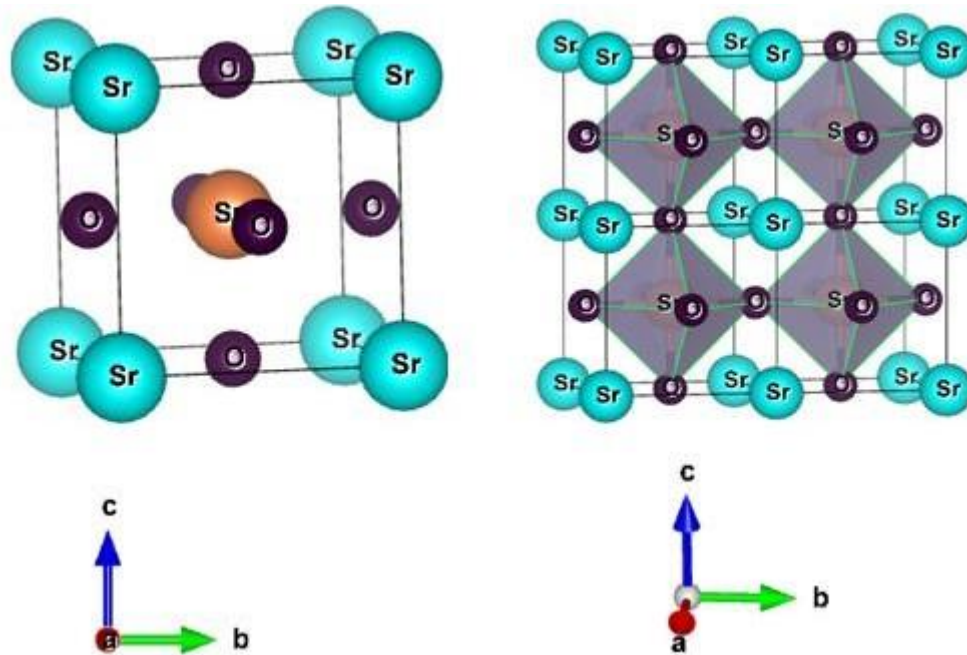


Figure III.2 : La structure cristalline de SrSnO₃

III.3.2. Détermination des propriétés structurales de SrSnO₃ :

L'étude structurale est la première étape importante dans un calcul ab-initio. Par la suite, la connaissance de paramètres de maille et les positions atomiques, nous offert à accéder aux autres propriétés physiques importantes tel que les propriétés électroniques, optiques et thermodynamiques.

La procédure utilisée pour déterminer les propriétés structurales à savoir les paramètres de maille, le volume pour le composé étudié, consiste à mesurer l'évaluation de l'énergie totale du système en fonction de volume. Le composé SrSnO₃ cristallise dans la structure cubique avec le groupe d'espace Pm-3m (N0 221).

La variation de l'énergie en fonction du volume nous donne naissance l'équation d'état de Murnaghan [6], donnée par l'expression suivante :

$$E(V) = E_0 + V_0 \left[\frac{V}{V_0} + 1 \right]^{-\frac{B_0}{B_0-1}} - \frac{0}{B_0-1} \quad (III.1)$$

Où représentent les transactions :

E_0 : représente l'énergie de l'état fondamental.

V_0 : correspondant au volume de l'état fondamental (le volume optimal).

B_0 : module de compressibilité.

B' : la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression.

$$B = -V \frac{\partial P}{\partial V} = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (III.2)$$

Les courbes de variation de l'énergie en fonction du volume sont représentés sur la figure III.3, les résultats de l'optimisation : paramètres de maille, module de compressibilité et la dérivée du module de compressibilité, calculés par les deux approximations GGA et LDA, sont regroupés avec les valeurs expérimentales dans le tableau III.1.

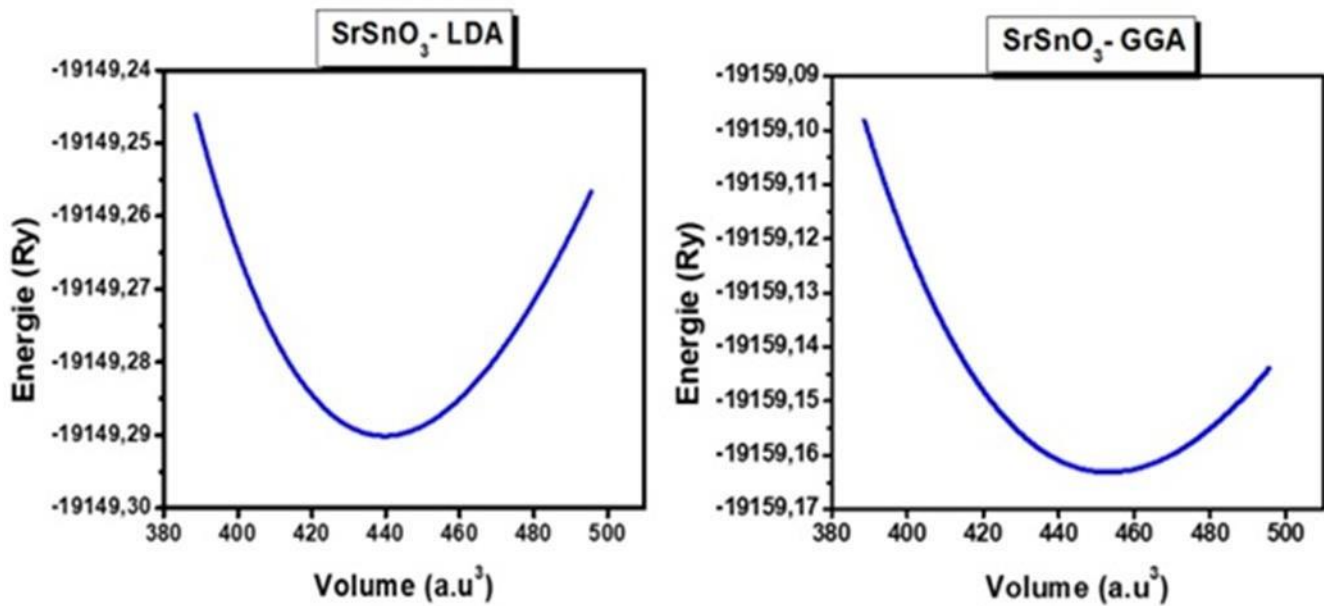


Figure.III.3 : variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé SrSnO3.

SrSnO₃	GGA	LDA	Autre calculs	Expérimental
a(Å)	4.0644	4.0238	4.06 [7] 4.1109 [8]	4.034[9]
V0	453.1217	439.6406		
B(GPa)	162.7024	172.5818	158.42 [7] 164.07 [8]	
BP	3.7115	4.6799		
E0(Ry)	-19159.163119	-19149.290104		

Tableau.III.1 : Valeurs des propriétés structurales du composé $SrSnO_3$ calculées à l'aide des deux approximations.

D'après les résultats du tableau III.1, la valeur du paramètre du réseau du composé $SrSnO_3$ estimée par l'équation d'état de Murnaghan est très légèrement différente de la valeur expérimentale [3].

Le paramètre du réseau (a) calculé par l'approximation GGA surestimé par rapport à la valeur expérimentale de 0.75 % tandis que, pour LDA il est sous-estimé de 0.25%.

Le module de compressibilité est une propriété mécanique très importante des matériaux solides, il détermine l'incompressibilité ou la résistance à la compressibilité et sa dérivée indique la pression ou la contrainte qu'un matériau peut facilement supporter.

D'après le tableau III.1, on remarque que les valeurs du module de compressibilité (B) calculées par la minimisation de l'énergie totale (l'optimisation structurale) est proche des valeurs calculées par d'autres groupes. Tous ces résultats confirment la performance de la méthode et le code de calcul utilisés.

D'après la valeur module de compressibilité de SrSnO₃ (162.7024 GPa et 172.58 GPa) calculées par GGA et LDA respectivement, le matériau est considéré comme relativement rigide et difficile à comprimer. Le module de compressibilité, également connu sous le nom de module de compressibilité volumétrique ou module de compressibilité isotherme, est une mesure de la capacité d'un matériau à résister à la compression.

III.4. Propriétés électroniques :

III.4.1. Structure de bande :

L'étude des propriétés électroniques est d'une grande importance, car elle permet de choisir le champ électrique ou électronique d'application le plus approprié du matériau.

Afin de déterminer le comportement électronique (c'est-à-dire la classe de matériau à laquelle appartient le composé étudié en tant qu'isolant, conducteur ou semi-transporteur), nous avons tracé la structure de bande électronique et la densité d'état des orbitales du composé.

Pour un semi-conducteur, la structure de bandes électroniques est caractérisée par une bande interdite (le gap d'énergie) qui représente la différence entre les valeurs des énergies de la bande de valence supérieure et le bande de conduction inférieure, qui est l'un des aspects les plus utiles de la structure de bande, car elle influe fortement sur les propriétés électriques et optiques du matériau, cela peut donner une idée sur les utilisations potentielles pour des applications de différents dispositifs.

Nos valeurs des gaps calculées par -GGA et LDA ainsi que celles d'autres travaux sont regroupés dans le tableau III.2 .

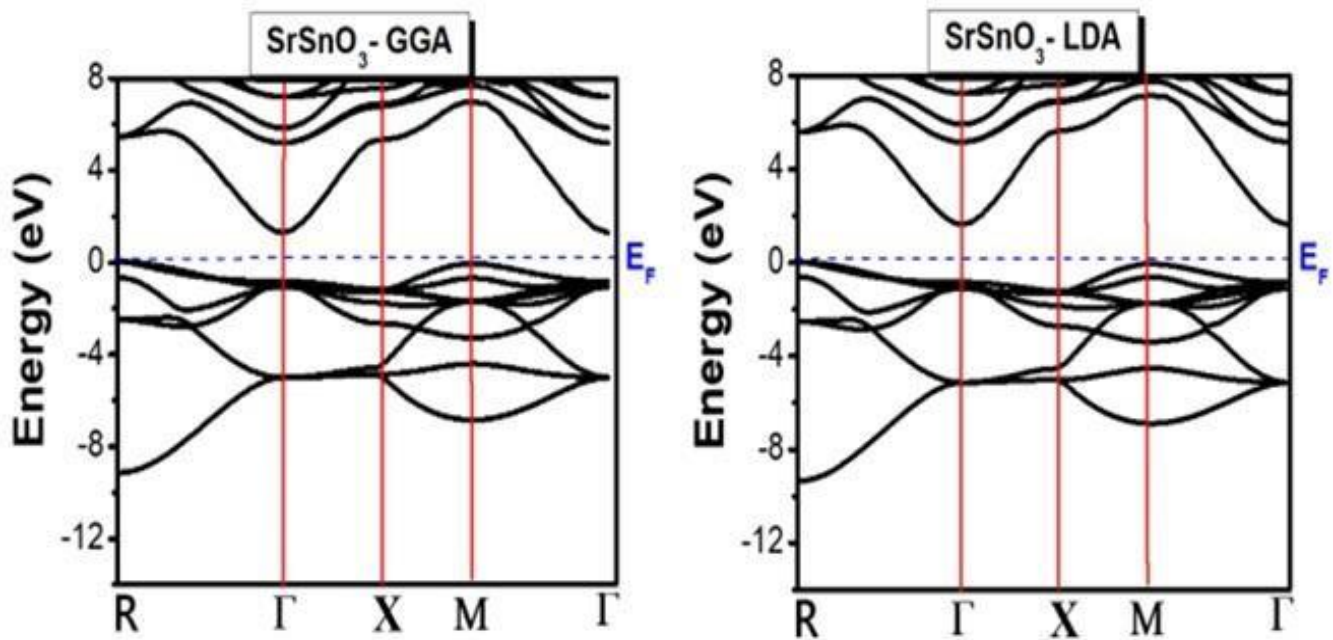


Figure.III.4 : la structure de bande de composé SrSnO3 par les approximations GGA – LDA.

SrSnO ₃	GGA	LDA	Autre calcul	
			Théorique	Expérimentale
Gap	1,26	1,60	1.71 eV [7]	0.95Ry [9]

Tableau. III.2 : gap énergétique du composé SrSnO3 calculé par GGA et LDA

D’après les diagrammes des bandes énergétiques (figure III.4), et les valeurs du gap (tableau III.2). On remarque que le pérovskite SrSnO₃ est un semi-conducteur, présentant un gap indirect(R –Γ), le maximum de bandes de valence se trouve au point R tandis que le minimum des bandes de conduction se trouve au point Γ dans la zone de Brillouin.

Ces résultats auxquels nous avons abouti sont en bon accord avec d’autres résultats calculés théoriquement disponibles dans la littérature et rapportés dans la référence [7].

III.4. 2. Densité d'état électronique :

La densité d'états permet de déterminer les orbitales des atomes qui ont un effet sur chaque bande et ainsi comprendre comment se forment les liaisons entre atomes.

Nous avons représenté la densité d'états totale (Total Density Of States, TDOS) (figure III.5) du pérovskite SrSnO_3 et sur les figure III.6 les densités d'états partielles (PDOS) des différentes orbitales atomiques pour les atomes Sr, Sn et O, respectivement.

Une première comparaison entre les spectres des densités d'état calculés par les deux approximations GGA et LDA, montre un caractère semi-conducteur,

Les énergies de gap de ce composé obtenus par les densités des états sont en bon accord avec les résultats obtenus par la structure des bandes. Le composé SrSnO_3 présente un comportement semi-conducteur.-----

La contribution des différent états électroniques d'un atome a autre dont on peut noter les remarques suivantes :

Dans l'intervalle énergétique de -10 eV à -5eV présent un pic intense qui exprime la contribution majoritaire de l'élément Sn qui est due à l'état 5s avec une faible contribution de l'orbitale p de l'atome Sn et p de l'atome O.

Dans l'intervalle énergétique de -5 eV à -3 eV une forte contribution de l'orbitale p de l'élément Sn et l'élément O.

Dans l'intervalle énergétique le plus haut (BV près du niveau de Fermi) contient une large bande qui est dominée essentiellement par une très grande contribution de l'élément O par l'orbitale p avec l'état d de l'élément Sn. Cette hybridation des états responsable de l'effet covalence dans la liaison étain-oxygène (Sn-O) , tandis que La contribution de l'atome Sr est très faible ce qui confirme une faible liaison covalent strontium-oxygène donc l'apparition de caractère ionique (Sr-O).

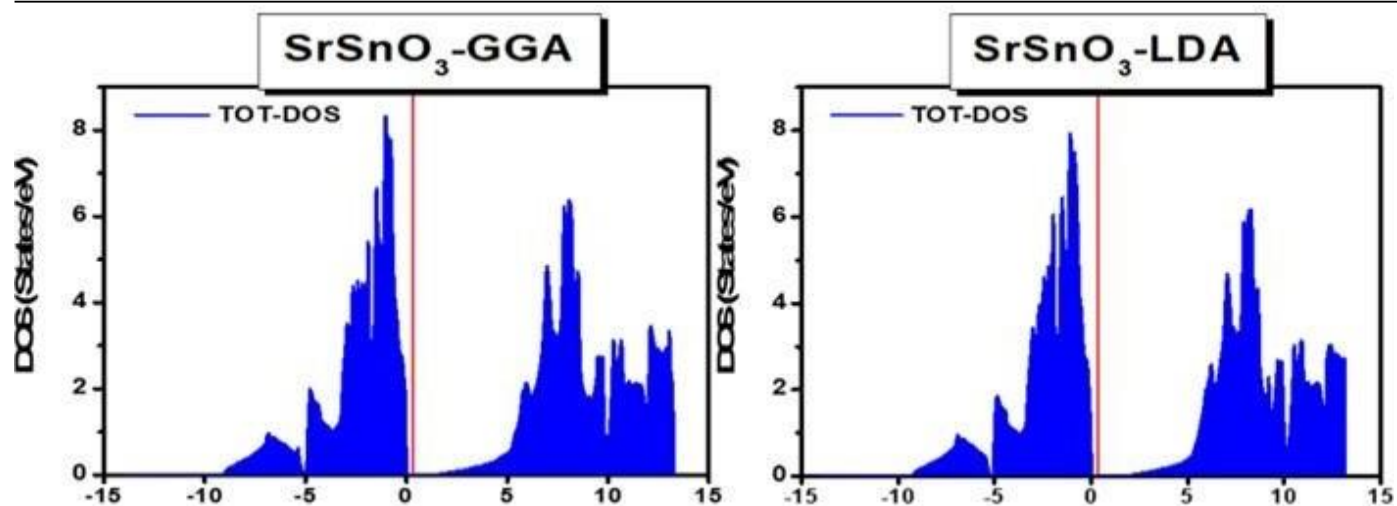


Figure.III.5 : La densité d'état totale de SrSnO3 par les approximations GGA – LDA

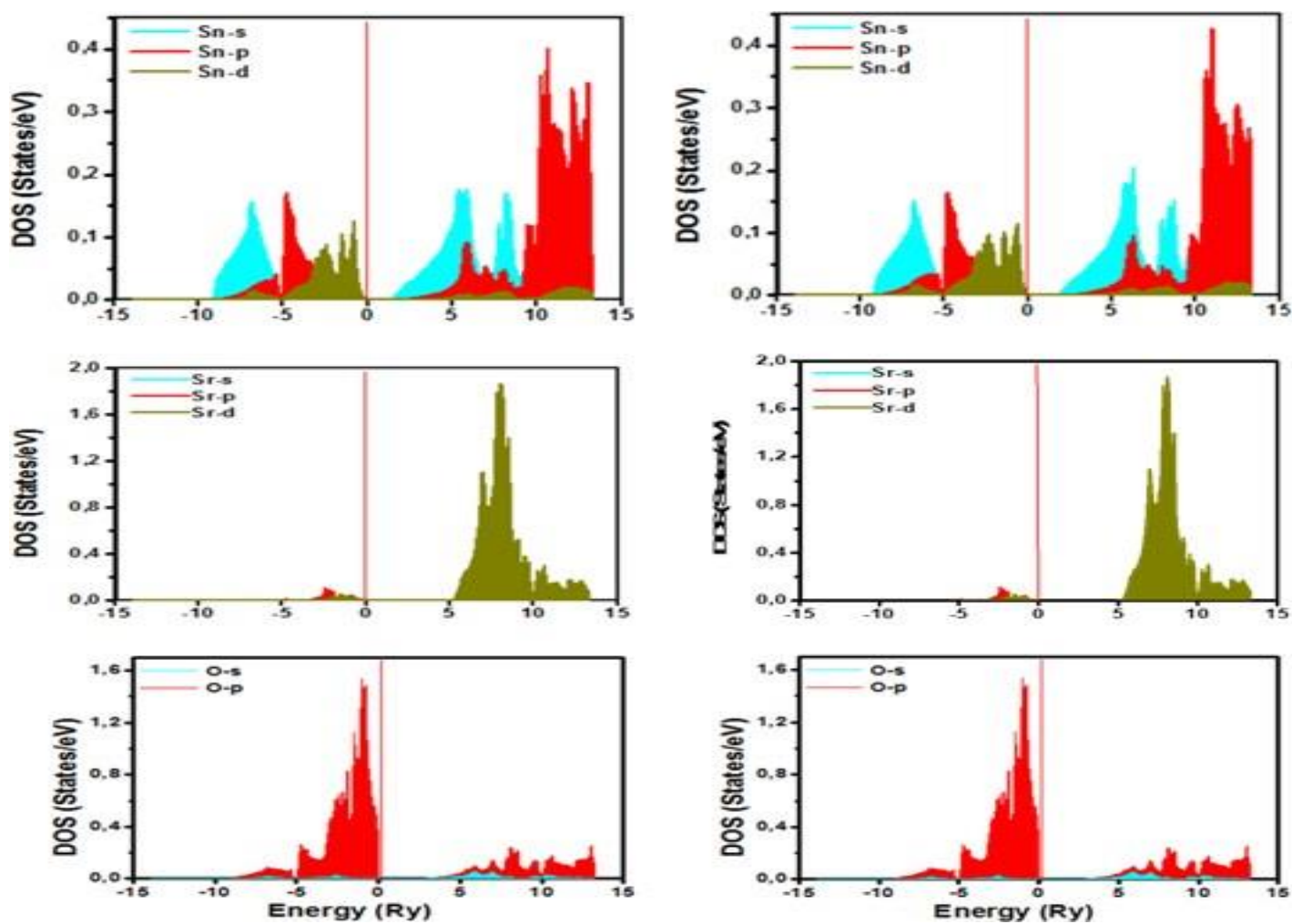


Figure.III.6 : La densité d'état partielle des atomes : Sr, Sn, Sr

III.5. Propriétés optiques :

L'étude des propriétés optiques des solides (absorption, réflexion, transmission...) a été prouvée pour être un outil puissant pour la compréhension de la structure électronique et atomique de ces matériaux. L'absorption optique est souvent utilisée pour déterminer expérimentalement l'énergie du gap des semi-conducteurs et isolants. Par ailleurs, la DFT permet de calculer toutes les propriétés optiques, à savoir l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, le coefficient d'absorption, qui se déduisent de la fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$. Les propriétés optiques linéaires sont déterminées par la fonction diélectrique complexe :

$$\epsilon(m) = \epsilon_1(m) + i\epsilon_2(m) \quad (III.3)$$

La connaissance des deux parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique permet de calculer les fonctions optiques importantes comme la réflectivité, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction [10,11].

III.5.1 Calcul de la fonction diélectrique imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ et réelle $\epsilon_1(\omega)$:

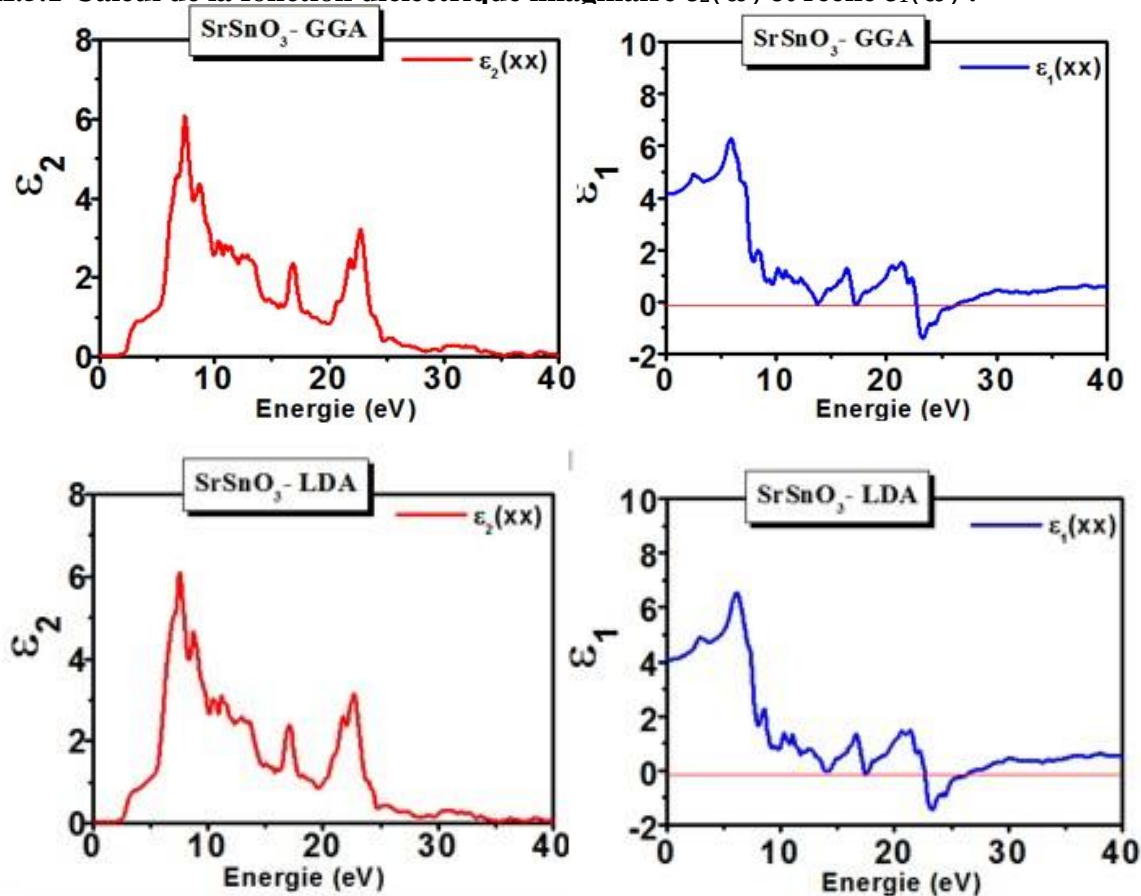


Figure III.7 : la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique du composé $SrSnO_3$.

Notre analyse des $\varepsilon_2(\omega)$ montre que le seuil d'absorption (premier point critique) de la fonction diélectrique se produit aux énergies 1.32 eV et 1.25 eV calculés par l'approximation GGA et LDA, respectivement. Ces points représentent le seuil des transitions optiques entre le plus haut de la bande de valence vers l'état le plus bas de la bande de conduction. Ceci est connu sous le nom de seuil d'absorption fondamental.

Au-delà de ce point, la courbe $\varepsilon_2(\omega)$ augmente rapidement en raison de la brusque augmentation du nombre de transitions qui contribuent vers $\varepsilon_2(\omega)$. Les structures du spectre $\varepsilon_2(\omega)$ représentent la réponse d'absorption provoquée par les transitions électroniques à partir de la bande de valence occupée (V_i) à la bande de conduction vide (C_i)

Les spectres $\varepsilon_1(\omega)$ de la partie dispersive du composé SrSnO_3 calculés par GGA et LDA sont illustrés sur la figure (III.7). La partie réelle de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon_1(\omega)$ indique la nature de dispersion de l'énergie électromagnétique lorsqu'elle pénètre dans un milieu. Le constant diélectrique statique calculé $\varepsilon_1(0)$ représente la réponse d'un matériau diélectrique à un champ électrique statique, il est estimé à environ 4.11 eV (4.06eV).

La partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ augmente jusqu'à une valeur maximum (à environ 1.79eV).

Après cela, il décroît progressivement et devient négative dans d'autre intervalle d'énergie (supérieure à 22.70eV-26.07eV), ceci montre que dans cette région d'énergie, les ondes électromagnétiques incidentes sont principalement dispersées par ce composé. Par conséquent, notre matériau présente un comportement métallique et peut être utilisé à des fins de protection contre les radiations dans cette gamme d'énergie.

III.5.2 Calculs Coefficient d'absorption :

L'évolution des coefficients d'absorption ; obtenus par l'approximation GGA et LDA dans la gamme d'énergie de 0 à 40eV sont reportés dans la figure (III.9) pour le composé SrSnO_3 . On remarque que les coefficients d'absorption égale à zéro ont été observés pour les photons possédant des énergies inférieures à la bande interdite.

L'absorption commence pour notre composé à environ 1.30 eV pour les deux approximations, qui correspond à la longueur d'onde suivante $\lambda = 955.7$ nm. Donc situé dans le domaine dans la partie rouge-orange du spectre visible.

La figure (III.8) montre qu'il y a une forte absorption entre 6 eV et 30eV. Cet intervalle est lié à des longueurs d'onde de (2075 nm \rightarrow 4140 nm).

Alors que le pic centré correspondant au coefficient d'absorption maximal qui traduit la transition électronique maximal, est localisé principalement pour notre composé à $E=25\text{eV}$, correspondant une longueur d'onde $\lambda= 498.\text{nm}$. Le matériau donc une absorbance maximale dans l'ultra-violet et les rayons X moux.

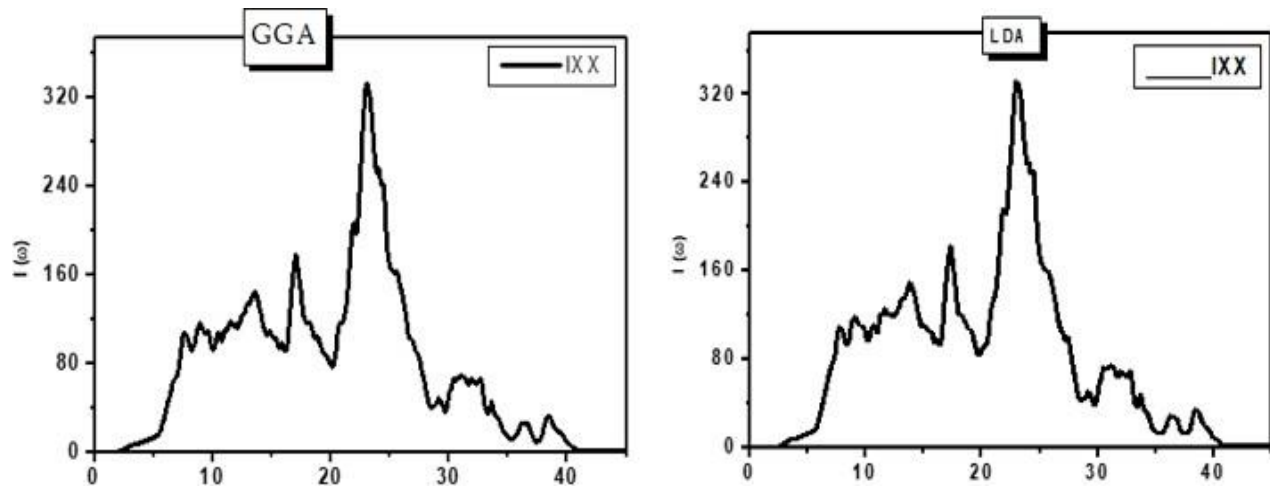


Figure III.8 : Le coefficient d'absorption des composés SrSnO_3 .

III.5.3. Calculs de la réflectivité et de l'indice de réfraction :

La réflectivité des semi-conducteurs dépend de plusieurs facteurs, notamment de l'énergie du photon incident, de la bande interdite du semi-conducteur et de sa structure cristalline.

Les spectres de réflectivité sont présentés sur la Figure (III. 9). On note que la réflectivité du pérovskite SrSnO_3 dans l'ultraviolet proche est d'environ 20 %, puis elle augmente dans le domaine des RX et atteint sa valeur maximale d'environ 68 % à 25 eV.

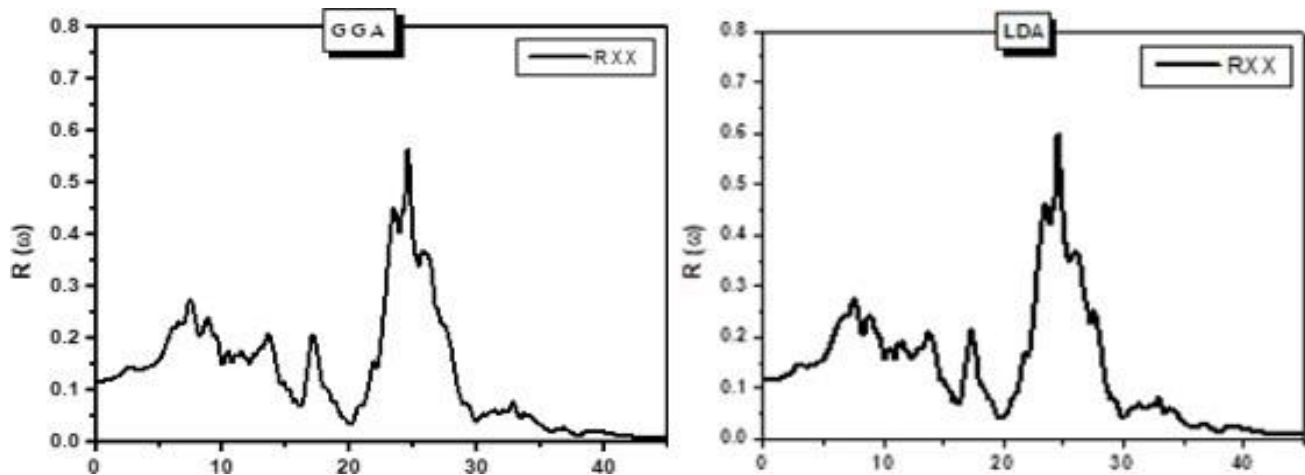


Figure III.9 : la réflectivité de composé SrSnO_3

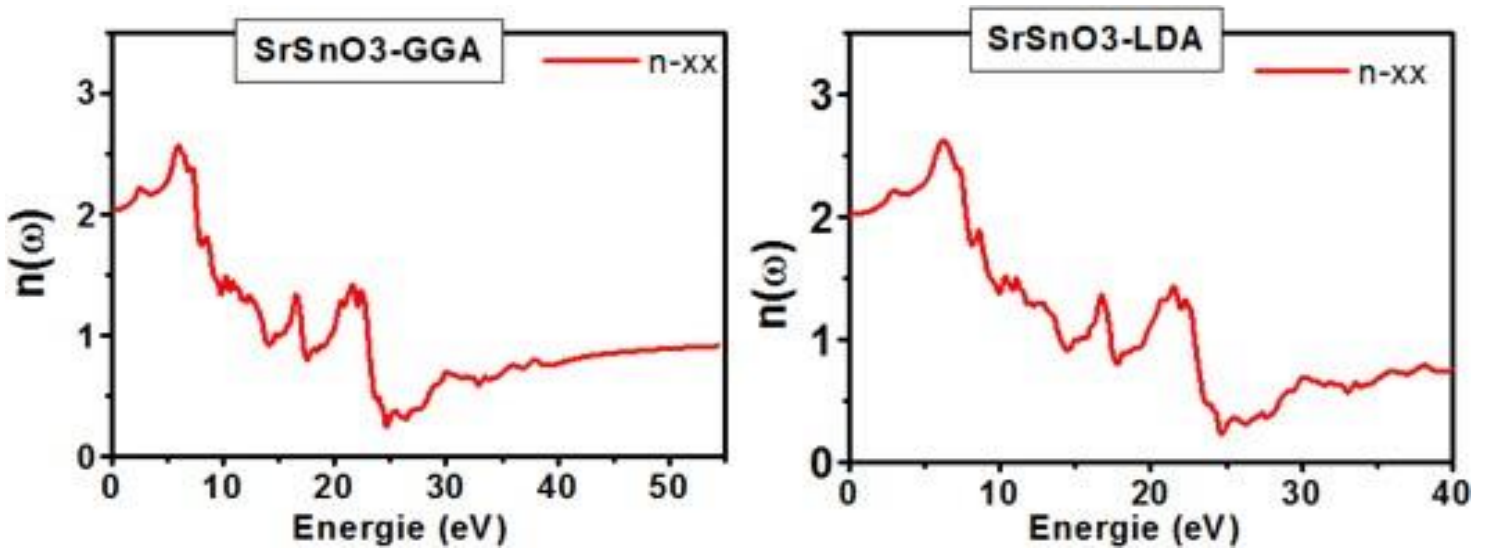


Figure III.10 : L'indices de réfraction de composé SrSnO₃.

La valeur de l'indice de réfraction d'un milieu optique est un paramètre qui dépend de la vitesse de propagation de la lumière dans ce milieu. Il est défini comme le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide et la vitesse de la lumière dans le milieu de propagation.

L'évolution de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie est présentée dans la figure (III.10). On remarque que les valeurs maximales de l'indice de réfraction pour le composé SrSnO₃ bon accord avec les valeurs maximales de parties réelles et imaginaires de fonction diélectrique ; ce dernier est relié directement aux fonctions diélectriques. Comme l'énergie augmente la valeur de $n(\omega)$ augmente, entraînant une grande transparence. IL se trouve que dans la région de l'infrarouge, l'indice de réfraction augmente avec l'augmentation de l'énergie des photons ; l'augmentation de l'indice de réfraction avec l'énergie des photons affiche un comportement normal de dispersion des matériaux.

SrSnO ₃	GGA	LDA
$\epsilon_1(0)$	4.11	4.06
$n(0)$	2.01	2.01

Tableau. III. 3 : Les valeurs statiques de $\epsilon_1(0)$ et $n(0)$ du composé SrSnO₃ avec les deux approximations GGA et LDA.

III.6. Propriétés thermodynamiques :

L'étude des propriétés thermodynamiques des matériaux solides permet de progresser rapidement dans la compréhension et la prédiction des comportements des matériaux existants ou nouveaux et de disposer de données essentielles pour l'optimisation des processus d'élaboration des matériaux et l'analyse de leur futur comportement.

Les calculs ab-initio sont très souvent limités aux températures 0 K et pression 0 GPa, Le modèle quasi-harmonique de Debye [12] implémenté dans le code Gibbs [13,14] a été utilisé pour déterminer les propriétés thermodynamiques du composé SrSnO₃.

III.6.1. Variation du volume et module de compressibilité en fonction de la température et la pression :

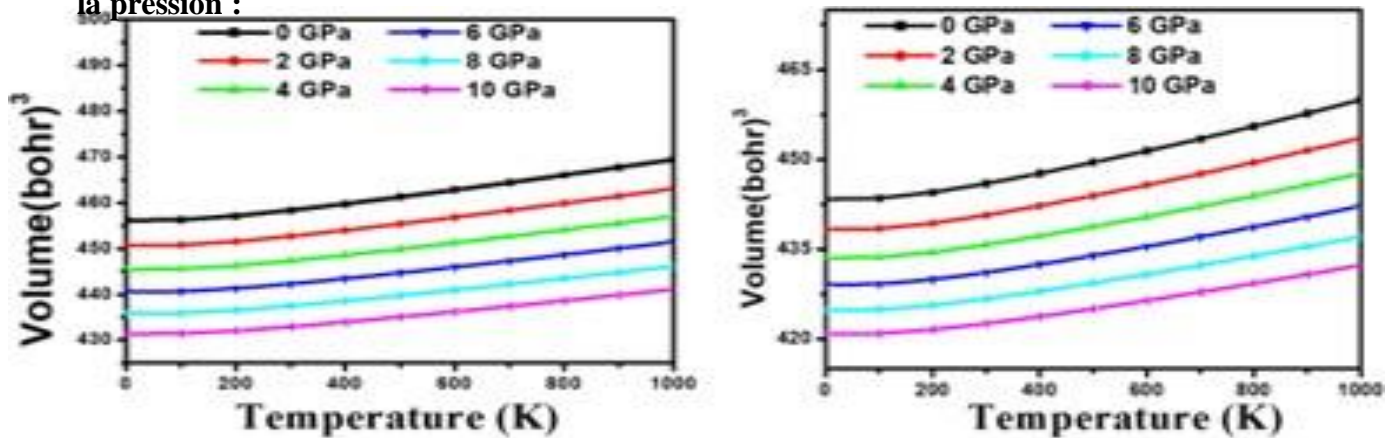


Figure III.11 : Variation du volume de la cellule en fonction de la température à différentes pressions.

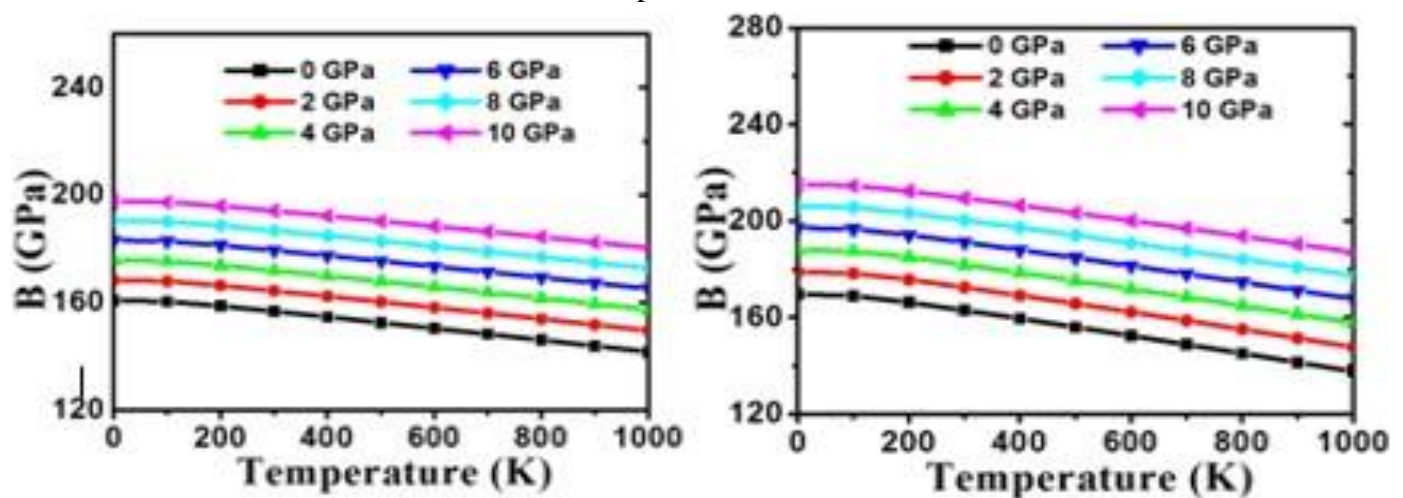


Figure III.12 : Variation du module de compressibilité de la cellule en fonction de la température à différentes pressions.

La variation du volume en fonction de la température à différentes pressions pour le composé SrSnO_3 est montrée sur la Figure (III. 11). Nous pouvons remarquer que le volume augmente avec l'augmentation de la température, mais le taux d'augmentation est modéré en faisant augmenter la pression. Nous pouvons noter à partir de cette courbe, que le volume est presque constant dans l'intervalle de température 0-200 K. La dilatation du réseau n'apparaît qu'au-delà de cette température. D'autre part, le volume décroît avec la croissance de la pression pour une température donnée. Il est bien connu que les effets de la température et la pression sur la cellule sont opposés, la température peut provoquer l'expansion et la pression peut supprimer cet effet.

Le module de compressibilité augmente avec la pression à une température donnée et diminue avec la température à une pression donnée. Ce résultat est dû au fait que l'effet d'augmentation de la pression sur le matériau est identique à celui de diminution de la température.

En général, l'augmentation de la température tendent à dilater le matériau, ce qui augmente les distances interatomiques. Cela réduit les forces de liaison interatomiques, diminuant ainsi la rigidité du matériau. En conséquence, le module de compressibilité diminue avec l'augmentation de la température. Lorsque la pression appliquée à un solide augmente, les atomes sont forcés à se rapprocher les uns des autres, ce qui augmente les forces de répulsion interatomiques. Cela a pour effet d'augmenter la rigidité du matériau, et donc son module de compressibilité. Autrement dit, sous haute pression, un solide devient moins compressible.

III.6.2 Le coefficient de dilatation thermique α :

La dilatation thermique est due à l'augmentation du volume occupé par les atomes ou les molécules lorsque l'amplitude de leurs vibrations aléatoires augmente avec la température. Pour la plupart des matériaux, elle s'avère proportionnelle à la variation de température. Pour la majorité des matériaux, plus grande est l'énergie de liaison, plus faible sera la dilatation.

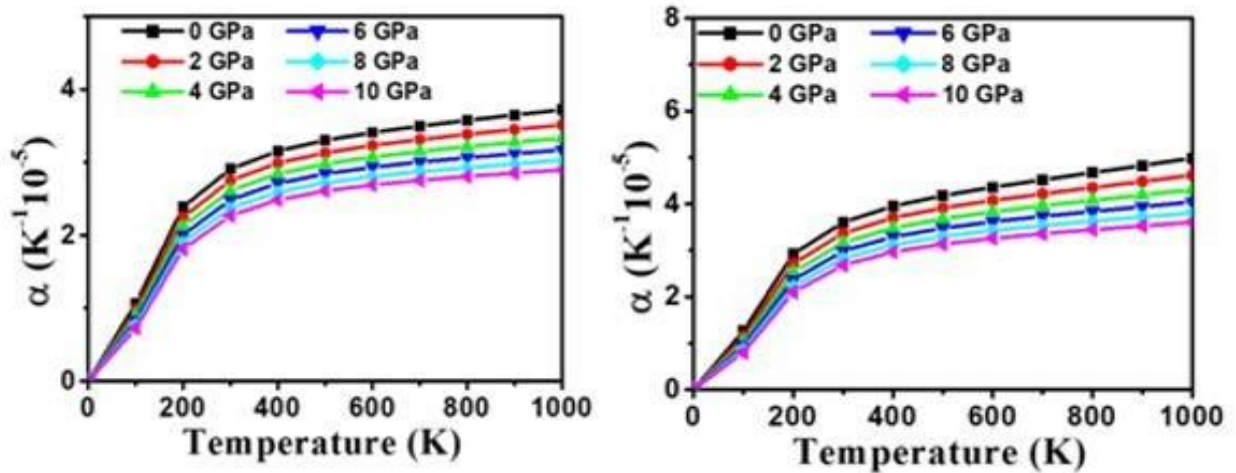


Figure III.13 : Variation de la dilatation thermique volumique α en fonction de la température de composé SrSnO₃ à différentes pressions.

La figure (III.13) représente l’effet de la température sur le coefficient de dilatation thermique du composé SrSnO₃. Les résultats obtenus montrent une augmentation rapide du coefficient de dilatation dans l’intervalle de température (0K-200k), Quand la température est supérieure à 200 K, le coefficient de dilatation thermique α se rapproche d’une augmentation linéaire et le taux de croissance devient modéré.

L’augmentation de la pression produit une décroissance dans la vitesse de variation de l’expansion thermique en fonction de la température. A température donnée, α décroît considérablement avec l’augmentation de la pression.

III.6.3 La capacité calorifique :

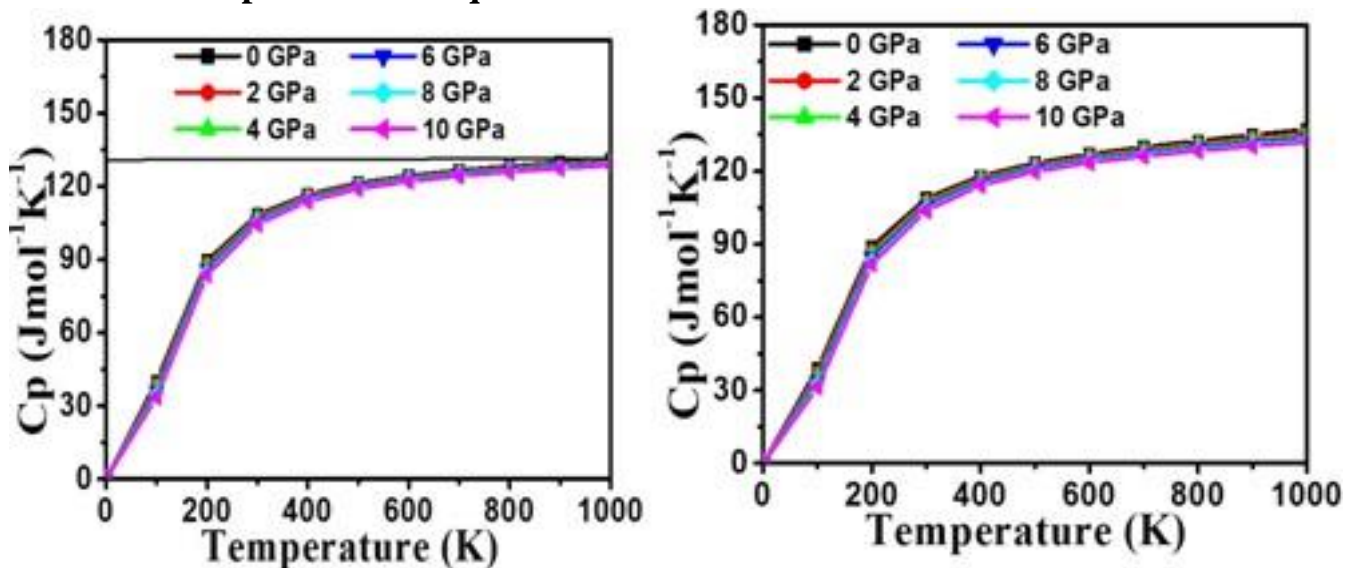


Figure III.14 : Variation de la capacité calorifique à pression constante C_p de composé SrSnO₃ en fonction de la température à différentes pressions.

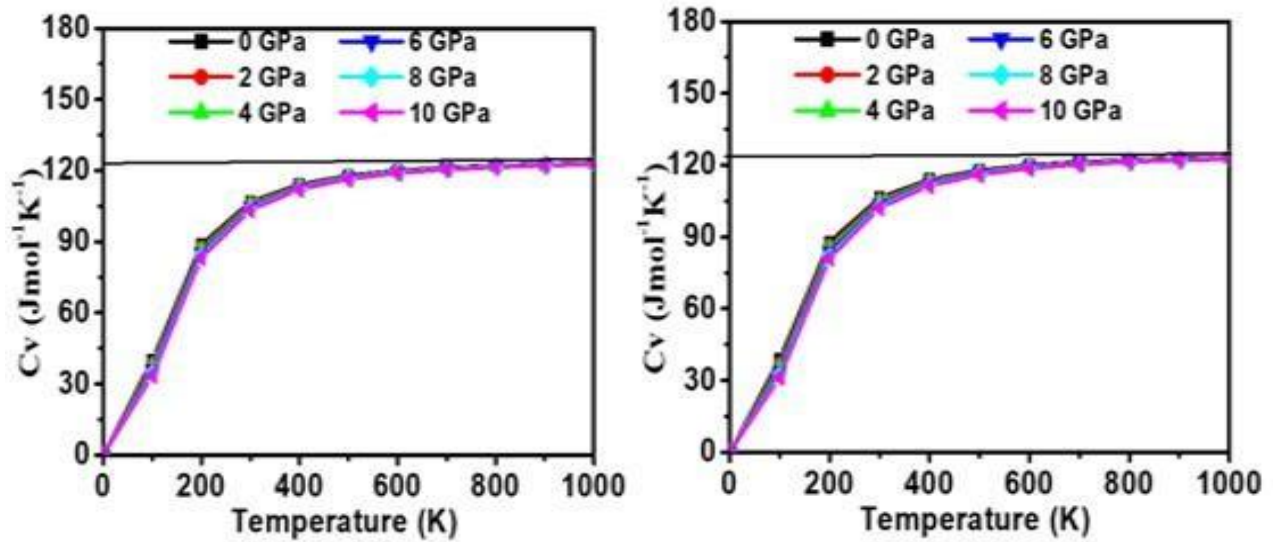


Figure III.15 : Variation de la capacité calorifique à volume constant C_v de composé SrSnO_3 en fonction de la température à différentes pressions.

La capacité calorifique d'un solide est donnée par une relation déduite des mouvements vibratoires du réseau cristallin. La connaissance de la capacité calorifique d'une substance ne fournit pas seulement une donnée essentielle de ses propriétés vibrationnelles mais elle est également nécessaire dans beaucoup d'applications.

La variation de la capacité calorifique à volume constant C_v en fonction de la température à différentes pressions appliqués est schématisée sur la Figure (III. 15) pour le composé étudié. La capacité calorifique C_v des systèmes étudiés, révèle deux comportements différents en fonction de la température dans la gamme considérée. D'après la Figure (III. 15), lorsque la température augmente C_v augmente considérablement aux basses températures, elle est proportionnelle à T^3 selon la relation simplifiée de Debye [15].

$$C_v = \frac{12\pi^4}{5} N_{\text{K}_B} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 = aT^3 \quad (\text{III. 3})$$

Avec $N = n \cdot N_A$, où n est nombre d'atomes dans la formule chimique, N_A est le nombre d'Avogadro, k_B est la constante de Boltzmann.

A des températures élevées, les atomes d'un solide se comportent comme ceux d'un gaz monoatomique porté à la température T . sous l'effet de l'agitation thermique, ces atomes acquièrent une énergie de vibration de $3RT$ par mole (où R est la constante molaire des gaz parfaits). La moitié de cette énergie ($3/2RT$) est l'énergie cinétique des atomes et l'autre moitié est leur énergie potentielle (L'application du théorème d'équipartition de l'énergie). Par conséquent, selon cette approximation, C_v doit être égale à $3R$ par mole [$3R = 25\text{J}/(\text{mol. K})$], c'est la limite de Dulong-Petit [16] ($C_v \approx 3R$ pour les solides monoatomiques); ce comportement est commun à tous les solides à haute température.

La variation de la capacité calorifique à pression constant C_p en fonction de la température à différentes pressions pour SrSnO_3 est illustrée sur la Figure (III. 14). Aux basses températures C_p et C_v ont le même comportement c'est-à-dire une évolution en T^3 . Cependant pour les hautes températures, C_p affiche un comportement différent à celui de C_v , elle ne tend pas vers une valeur constante, elle continue à croître. Nous notons que la pression n'a pas d'effet considérable sur la capacité calorifique.

References Bibliographies

- [1]: Hohenberg, P., & Kohn, W. J. P. R. (1964).
- [2]: Baerends, E. J. (2001).
- [3]: Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K., Kvasnicka, D., & Luitz, J. (2001).
- [4]: Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996).
- [5]: Hedin, L., & Lundqvist, B. I. (1971).
- [6]: Murnaghan, F. D. (1944).
- [7]: Saddique, M. B., Rashid, M., Afzal, A., Ramay, S. M., Aziz, F., & Mahmood, A. (2017).
- [8]: Shein, I. R., Kozhevnikov, V. L., & Ivanovskii, A. L. (2008).
- [9]: Moreira, R. L., & Dias, A. (2007).
- [10]: Saniz, R., Ye, L. H., Shishidou, T., & Freeman, A. J. (2006).
- [11]: Wooten, F. (1972). Optical properties of solids. Academic Press.
- [12]: Blanco, M. A., Francisco, E., & Luana, V. G. I. B. B. S. (2004).

[13] : Otero-de-la-Roza, A., Abbasi-Pérez, D., & Luaña, V. (2011).

[14] : Otero-de-la-Roza, A., & Luaña, V. (2011).

[15] : Debye, P. (1912). Theory of specific heats. An. Physic, 39, 784-839.

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

Conclusion

Conclusion

Dans ce mémoire, nous avons mené une étude ab-initio des propriétés structurales, électroniques optiques et thermodynamiques de la pérovskite SrSnO₃, qui se cristallise dans une structure cubique (Pm-3m (N0 221),) par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentées dans le code Wien2k. Les propriétés thermodynamiques ont été calculées dans le cadre de l'approximation quasi-harmonique de Debye via le programme GIBBS2. l'énergie d'échange et de corrélation est traitée par GGA- PBE et LDA.

Les résultats de notre étude peuvent être résumés comme suit:

- ✓ Dans la première partie consacrée aux propriétés structurales de l'état fondamental telles que les volumes d'équilibre, le module de compressibilité B et sa première dérivée B' .
 - ❖ Nos résultats sont en bon accord avec les valeurs expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature.
 - ❖ -la valeur module de compressibilité de SrSnO₃ (162.7024 GPa et 172.58 GPa) calculées par GGA et LDA respectivement, montre que le matériau est relativement rigide et difficile à comprimer.
- ✓ Nous avons également effectué des calculs sur la structure électronique en déterminant la structure de bandes électroniques et les densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS).
 - ❖ Le calcul de la structure de bande électronique du composé SrSnO₃ montre que ce composé est un semi-conducteur, présentant un gap indirect(R- Γ), sont appropriés pour des applications dans des dispositifs optoélectroniques.
 - ❖ Les courbes la densité d'états totale et partielle ont donné une explication détaillée de la contribution des différentes orbitales dans la structure de bande et la liaison chimique. Par conséquent la liaison Sn-O a un caractère covalent (Sn-O), tandis que la liaison (Sr-O) a un caractère ionique.

- ✓ Pour les propriétés optiques nous avons fait des études pour certaines constantes optiques, telles que la fonction diélectrique complexe, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, le coefficient d'absorption et la réflectivité.

- ❖ L'analyse de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ confirme l'existence d'un gap d'énergie entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction

- ❖ Le matériau donc une absorbance maximale dans l'ultra-violet .

- ✓ Enfin, en employant le modèle quasi-harmonique de Debye, nous avons exploré les propriétés thermodynamiques de SrSnO_3 sous l'effet de la température entre 0 et 1000 K et de la pression entre 0 et 10 GPa .
La dépendance du volume de la maille, du module compressibilité, le coefficient de dilatation thermique α et de la capacité calorifique (C_v et C_p) avec la pression et la température dans toute la plage de pression et des températures est discutée.

Résumé

Nous avons effectué une étude théorique en utilisant la méthode des ondes planes linéaire augmentées et linéarisées (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermiques du composé SrSnO_3 . Les propriétés structurales telles que le paramètre de maille, module de compressibilité et sa dérivée sont en bon accord avec les résultats théoriques disponibles. La structure électronique a été calculée pour comprendre le mécanisme de liaison dans Le pérovskite . Nos résultats montrent que le pérovskite étudié est un semi-conducteurs à gap énergétique indirect et présentant une liaison ionique-covalente mixte. Les propriétés optiques, y compris la fonction diélectrique, la réflectivité et le coefficient d'absorption, calculées chacune en fonction de l'énergie des photons. Enfin, l'effet de la température et de la pression sur le volume, le module de compressibilité, la dilatation thermique et les capacités thermiques sont discutés.

Summary

We conducted a theoretical study using the linear plane wave method Augmented and linearised (FP-LAPW) based on the theory of density functionality (DFT) to determine the structural, electronic, optical and thermal properties of the SrSnO_3 compound. Structural properties such as the mesh parameter, compressibility module and its derivative are in good agreement with the available theoretical results. The electronic structure has been calculated to understand the linking mechanism in Perovskite. Our results show that the perovskite studied is a semiconductor with an indirect energy gap and a mixed ion-covalent bond. Optical properties, including dielectric function, reflectivity and absorption coefficient, each calculated as a function of the energy of photons. Finally, the effect of temperature and pressure on volume, compressibility modulus, thermal expansion and thermal capacities are discussed.

ملخص

أجرينا دراسة نظرية باستخدام طريقة الموجة المسطحة الخطية المعزز والخطي (FP-LAPW) استنادا إلى نظرية وظيفية الكثافة لتحديد الخصائص الإلكترونية والبصرية والحرارية لمركب SrSnO_3 . نتفق الخصائص الهيكلية مثل معلمة الشبكة ووحدة الخلية وخصائصها بشكل جيد مع النتائج النظرية المتاحة. تم حساب الهيكل الإلكتروني لديهم آلية الربط في بيرو فريكيت. يُظهر نتائجنا أن البيرو فريكيت الذي تمت دراسته هو شبه موصل مع فجوة طاقة غير مباشرة ورابطة مختلطة بين الأيونات التساهمية. الخصائص البصرية، بما في ذلك وظيفية العزل الكهربائي ومعامل الانعكاسية والمخصائص، يتم حساب كل منها وفقا لطاقة الفونونات. أخيرا، تم مناقشة تأثير درجة الحرارة والضغط على الحجم، ووحدة الخلية، والتمدد الحراري، والقدرة الحرارية.