

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

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT PHYSIQUE
N° : Ph/APP/06/2021



DOMAINE : Sciences de la matière
FILIERE : Physique
OPTION : PHYSIQUE APPLIQUEE

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par : KEHALI Souad

Intitulé

Etude des propriétés physiques de SrTiO_3

Soutenu le 27 / 06 /2021 devant le jury composé de:

MEGAG Nafissa	Université M. BOUDIAF-M'SILA.	Président
IBRIR Miloud	Université M. BOUDIAF-M'SILA.	Rapporteur
BERRI Saadi	Université M. BOUDIAF-M'SILA.	Examineur

Année universitaire : 2020/2021

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 reconnaissance et de respect :

A mon père et ma mère, Allah yahfadhoun .

A mes chers frères et soeurs.

A toute ma famille kehali

A mes amis et tous collègues de spécialité physique applique du Master.

Remerciements

Je remercie en premier lieu ALLAH le tout puissant qui m'a offert

La santé, le courage, patience et la volonté, me permettant de mener à terminer ce présent travail.

Je remercie aussi mon encadreur professeur IBRIR Miloud. De m'avoir encadré et pour ces conseils qui m'ont été d'une grande utilité dans la rédaction de ce mémoire.

Je souhaite remercier l'ensemble des membres du jury madame **MEGAG Nafissa** et monsieur **BERRI Saadi** à l'Université de MOHAMED Boudiaf de M'sila.

Enfin, j'exprime mes chaleureux remerciements à ma famille qui a toujours et qui mnt toujours encouragée au cours de la réalisation de ce mémoire.

Table de matière

Introduction général	01
-----------------------------	-----------

Bibliographie	
----------------------	--

Chapitre I

I.1. Introduction	03
--------------------------	-----------

I.2. Équation de Schrödinger d'un solide cristalline	03
---	-----------

I.3. Approximation de Born-Oppenheimer	04
---	-----------

I.4. Approximation de Hartree -Fock	05
--	-----------

I.5. DFT : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	06
---	-----------

I.5.1. La densité électronique	06
---------------------------------------	-----------

I.6. Le théorème de Hohenberg et Kohn	07
--	-----------

I.6.1. Théoreme1	07
-------------------------	-----------

I.6.2. Théoreme2	07
-------------------------	-----------

I.7. Théorème de Kohn et Sham	07
--------------------------------------	-----------

I.8. L'approximation de la densité Local (LDA)	08
---	-----------

I.9. L'approximation du Gradient Généralisé (GGA)	08
--	-----------

I.10. L'approximation de Becke et Johnson modifié mBJ	08
--	-----------

I.12. La méthode des ondes planes augmentées linéarisés (FP-LAPW)	09
--	-----------

I.12.1. La méthode APW	10
-------------------------------	-----------

I.12.2 Ondes planes augmentées APW	10
I.13. Le code WIEN2K	11
I.13.1. La structure du code Wien2k	11
I.15. Conclusion	14

Chapitre II

II.1. Introduction	16
II.2.1. La structure cristalline des matériaux pérovskites	17
II.2.1. Définition	17
II.2.2 Description de la structure	17
II.3. Distorsions de la structure pérovskite idéale	18
II.4. Type de structure Pérovskites	19
II.5. Critères de stabilité d'une structure perovskites	19
II.5.1. Facteur de Goldschmidt :(Influence de la taille des cations A et B)	19
II.5.2. Iconicité des liaisons	20
II.6. Structure cristalline d'halides pérovskites simples.	20
II.7. Les types des pérovskites	20

II.7.a Pérovskite tétragonale	21
II.7.b Pérovskite rhomboédrique	21
II.7.c Pérovskite orthorhombique	21
II.7.d Pérovskite monoclinique et triclinique	22
II.7.e Pérovskites polymorphes	22
II.6. D'application des pérovskites	22
II.8. Définition de SrTiO_3	23
II.8.1. Structure de SrTiO_3	23
II.8.2- Propriétés générales de SrTiO_3.	23

Chapitre III

III.1 Introduction	27
III.2 Paramètres de calcul	27
III.3 Détails de calcul	28
III.4 Les propriétés électroniques des pérovskites ABO_3 (A=Sr, Ti, O₃)	28
III.4.1 Les propriétés structurales du composé SrTiO_3	28
III.5 Propriétés électroniques	30

III.5.1. La densité d'états électronique	30
III.5.2. La structure de bande d'énergie	32
III.6. Propriétés optiques	33
III.6.1 Introduction	33
III.6.2 Fonction diélectrique	33
III.6.3. L'indice de réfraction	35
III.6.4. La Conductivité optique	36
III.6.5. Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$	36

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle	10
Figure I.2	L'organigramme des programmes du code Wien2k.	13
Figure.II.1	La pérovskite Titanate de Calcium (CaTiO_3)	16
Figure.II.2	Structure cristalline pérovskite ABO_3	17
Figure II.3	Déplacement des cations B : a) un axe de tétrade $\pi/2$, b) un axe de triade $2/3$, c) un axe dyade	18
Figure II.4	Structure d'une pérovskite idéale cubique ABX_3 vue de deux façons différentes : (a) Site A en origine (0,0,0) ; (b) Site B en origine (0,0,0) ; (c) Coordinance 12 du site B	20
Figure II.5	Maille pérovskite idéale du titanate de strontium.	21
Figure III.1	La structure cristalline du composé SrTiO_3	22
Figure III.2	Maille cubique d'une structure pérovskite de la forme ABO_3 . Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour SrTiO_3 .	22
Figure III.4	La densité d'états électroniques totales et partielles du composés SrTiO_3 calculées par GGA-mBJ	27
		29
		31

Figure III.5	Structure de bonde du composé SrTiO ₃	32
Figure III.6	Fonction diélectrique de la partie réelle et la partie imaginaire ε_1 et ε_2	34
Figure III.7	L'indice de réfraction pour compose SrTiO ₃	35
Figure III.8	La conductivité optique et l'absorption de composé SrTiO ₃	36
Figure III.9	Le Coefficient d'absorption de compos SrTiO ₃	37

Liste des tableaux

N°	Titre	Page
Tableau (II.1)	Evolution de la structure cristalline par rapport la valeur du facteur de tolérance t Evolution de la structure cristalline par rapport la valeur du facteur de tolérance t	20
Tableau (III.1)	Les valeurs de $R_{mt} * K_{points}$, G_{max} , $R_{MT}(Sr)$, $R_{MT}(Ti)$, $R_{MT}(O)$	28
Tableau (III.2)	Propriétés structurales et élastiques de la pérovskite cubique $SrTiO_3$. a : constante du réseau ; B_0 : module de compression ; B_0' : dérivée par rapport à la pression du module de compression.	30
Tableau (III.3)	Les valeurs de gap d'énergie pour le compose $SrTiO_3$ par l'approximation GGA-mBJ	33

Introduction générale

Les méthodes de simulation ont joué un rôle très nécessaire pour la détermination des différentes 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 méthodes 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.

Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964) ^[2], qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique , 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 ce mémoire est l'étude théorique des propriétés structurales et électroniques de perovskite $SrTiO_3$ dans la phase cubique en utilisant le code de calcul wien2k ou le potentiel d'échange et de corrélations a été traité par l'approximation du gradient généralisée (GGA) et L'approximation TB-mBJ (Becke-Johnson modifiée). Ce mémoire se compose dans introduction générale et d conclusion est 3 chapitres suivant :

- **Le premier chapitre** : nous rappelons les principes de la densité (DFT), Dans ce chapitre nous avons traité le problème de résoudre d'équation de Schrödinger ,On a commencé par l'approximation de Born Oppenheimer qui néglige la 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 approximation utilisées pour traiter les potentiels d'échange et de corrélation telle que la (mbj)et le gradient généralisé (GGA).

- **Le deuxième chapitre** : c'est l'état de l'art, on présente de manière générale les matériaux pérovskite.
- **Le troisième chapitre** : c'est les résultats et discussions des différentes propriétés structurales ,
électroniques et optiques de SrTiO_3 ainsi qu'une comparaison avec certaines données expérimentales et
autres résultats théoriques.

Référence

- [1] F.I. Ezema, U. O. A. Nwankwo, Digest J. Nanomat. Biostruc. 5 (2010), 981.
- [2] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc (London) 123 (1929), 714.

CHAPITRE I

(*DFT et FP-LAPW*)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.1. Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, et comme l'a déclaré Dirac (en 1929) le progrès dépend du développement des techniques approximatives suffisamment précises. Ainsi le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité (*DFT*) pour décrire un matériau. Il faut savoir ses propriétés (électroniques, structurales, optique...etc.) et cela implique la connaissance des interactions entre les électrons et les ions qui le constituent. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger.

Dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité, on exprime l'énergie en fonction de la densité électronique. Les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent H. Thomas (1927), E. Fermi (1927, 1928) P.A. Dirac (1930) sur le modèle du gaz d'électrons non interagissant. Le but des méthodes *DFT* est de déterminer les fonctionnelles qui permettent de donner une relation entre la densité électronique et l'énergie ^[1].

La *DFT* a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964^[2], qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique.

Les deux théorèmes montrent l'existence d'une fonctionnelle de la densité qui permet de calculer l'énergie de l'état fondamental d'un système.

I.2. Équation Schrödinger de d'un solide cristalline

L'équation de Schrödinger est l'équation fondamentale de la mécanique quantique, comme la loi de Newton en physique classique. On la retrouve pour décrire des phénomènes assez variés que ce soit dans l'optique quantique (laser), la physique atomique (supraconductivité, condensation de Bose-Einstein), la technologie électronique (semi-conducteurs, transistors, mémoires). Cette équation a été proposée de façon inductive par Schrödinger en 1926. L'objet central de la théorie de Schrödinger, nommée aussi Mécanique Ondulatoire ^[3]. La résolution de cette équation dépend des approximations utilisées. Il s'agit de rechercher les solutions de l'équation suivante :

$$H\Psi = E\Psi \tag{I.1}$$

Avec H l'Hamiltonien, E son énergie totale. Généralement, l'Hamiltonien, H est donné par :

$$H=T_e+T_n + V_{e,n} + V_{e,e}+V_{n,n} \tag{I.2}$$

Ψ : La fonction d'onde du système.

T_e : L'énergie cinétique totale des électrons :

$$T_e = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{p_i^2}{2m_i} = \sum -\frac{\hbar^2(\nabla_i^2)}{2m_i} \tag{I.3}$$

T_N : L'énergie cinétique totale des noyaux :

$$T_N = \sum_{i=1}^{N_\alpha} \frac{p_{\alpha}^2}{2m_\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} -\frac{\hbar^2 (\nabla_i^2)}{2m_\alpha} \quad (I.4)$$

T_{e-e} : L'énergie d'interaction des électrons entre eux :

$$V_{e-e} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \quad (I.5)$$

V_{N-N} : L'énergie d'interaction des noyaux entre eux :

$$V_{n-n} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{1}{2} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (I.6)$$

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

$$V_{e-N} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} \quad (I.7)$$

Z_α et Z_β . sont les nombre atomique des noyaux α et β .

i, j Sont les cordonnées des électrons.

m_i, M_α Sont les masses des électrons et des noyaux respectivement.

L'équation de schrödinger donc être représentée sous la forme :

$$(T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N}) \Psi(\vec{r}_i \vec{R}_\alpha) = E \Psi(\vec{r}_i \vec{R}_\alpha) \quad (I.8)$$

I.3. Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation se base sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron. Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé, c'est-à-dire que les noyaux seront considérés comme figés. Dans ce contexte, l'énergie cinétique des noyaux est nulle ($T_n = 0$) et l'énergie coulombienne (V_{N-N}) due à la répulsion entre noyaux devient une constante. A ce stade, nous passons d'un problème pour lequel il nous fallait résoudre l'équation de schrödinger d'un système à N électrons +M noyaux, à la résolution de l'équation de schrödinger pour un système à N électrons ressentant le potentiel des noyaux Potentiel extérieur

$$H_e = T_e + V_{e.e} + V_{e.N} \quad (I.9)$$

L'équation schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suite :

$$\left(\sum_{i=1}^{N_e} -\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m_i} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \right) \Psi_e = E_e \Psi_e. \quad (I.10)$$

E_e : représente l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ électrique créé par les noyaux fixes

L'approximation adiabatique réduit le degré de complexités mais reste difficile à résoudre l'équation, pour cela d'autres approximations sont introduites comme la méthode de Hartree et Hartree-Fock

I.5. Approximation de Hartree -Fock

Cette approximation consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux. On ramène donc le problème relatif à un grand nombre d'électrons à un problème à un seul

Electron.

L'hamiltonien peut alors être écrit comme une somme d'hamiltoniens décrivant un seul électron comme suit:

$$H = \sum H_i \quad (I.11)$$

$$\text{Avec} \quad H = \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (\text{I.12})$$

tel que :

$$U_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_k \frac{zke^2}{4\pi\epsilon|r_i - R_k|} \quad (\text{I.13})$$

est l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux (k).

RK= est la position fixe des noyaux (k)

$$V_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_i \frac{e^2}{4\pi\epsilon|r_i - r_j|} \quad (\text{I.14})$$

$V_i(r_i)$ est le champ effectif de Hartree.

La fonction d'onde du système électronique entier, quant à elle, a la forme d'un produit de fonctions d'ondes de chacun des électrons, et l'énergie de ce système est égale à la somme des énergies de tous les électrons, soit :

$$\Psi_e(r_1, r_2 \dots \dots \dots, r_N) = \prod_i \Psi(r_i) \quad (\text{I.15})$$

$$\text{Et} \quad E_e = \sum_i E_i \quad (\text{I.16})$$

Avec $H_i \Psi_I = \varepsilon_i \Psi_I$ (I.17)

Le système **d'équation** (I-16) se résout de manière auto-cohérente. Le champ de Hartree permet de ramener l'équation multiple à un système d'équation d'un seul électron. Mais tant que l'électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree. Pour corriger ce défaut, Fock ^[4], a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater ^[4]

$$\Psi_e = \Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1)\Psi_1(r_2) \dots \dots \Psi_1(r_n) \\ \Psi_2(r_1)\Psi_2(r_2) \dots \dots \Psi_2(r_n) \\ \vdots \quad \quad \quad \vdots \quad \quad \quad \vdots \\ \Psi_n(r_1)\Psi_n(r_2) \dots \dots \Psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (\text{I.18})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation.

Cette approximation conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire, elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules. Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques, et pour le traitement des systèmes étendus comme les solides reste difficile à appliquer [5].

I.6. DFT : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

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 fixe d'électrons en interaction avec les noyaux.

La meilleure procédure de réalisation de la DFT est celle de Kohn - Sham ^[6] . 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 $\rho(\mathbf{r})$ 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 $\rho(\mathbf{r})$ qui représente le potentiel d'échange et de corrélation $V_{xc}(\rho)$

I.6.1. La densité électronique

En effet, un electron ne peut être localise en tant que particule individuelle [7], 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 considères dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaitre les régions de L’espace ou les électrons séjournent le plus souvent. La densité électronique $\rho(r)$ est une fonction positive dépendant uniquement des trois coordonnées (x,y,z) de l’espace. Cette quantité s’annule à l’infini et vaut Ne (nombre total).

$$\begin{cases} \rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \\ \rho(\vec{r}) dr = N_e \end{cases} \tag{I.19}$$

$\rho(\vec{r})$ représente donc, par définition, la probabilité de trouver un electron dans un volume unitaire $d\tau$ défini par r. Ainsi, la densité électronique, a la différence de la fonction d’onde, est une observable qui peut être mesurée expérimentalement (par diffraction X). Finalement on peut remarquer que $\rho(r)$ semble contenir assez d’informations pour décrire le système tandis que Ψ 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.7. Théorème de Hohenberg et Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn [8] 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 a 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 (r) qui décrit complètement l'état fondamental et toutes ses propriétés, ceci conduit à la formulation du second théorème

Hohenberg et Kohn.

I.7.1. Théorème1

Pour tout système de particule en interaction un potentiel externe V_{ext} détermine, à un constant pré. Par la densité électronique $\rho(r)$ du système dans son l’état fondamental, et à partir de là l’énergie totale du système à l’état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de densité électronique de la densité électronique soit [9] :

$$E = E(\rho) \tag{I.20}$$

I.7.2. Théoreme2

Ce théorème montre que la fonctionnelle d’énergie E (ρ) est minimum quand une densité électronique quelconque ρ correspond à la densité de l’état fondamental ρ_0 [9] :

$$E(\rho_0) = Min E(\rho) \tag{I.21}$$

I.8. Théorème de Kohn et Sham

Les approximations précédentes restent insuffisantes pour décrire complètement le système à un électrons. Alors que, les équations de Kohn et sham [9] permettent d’obtenir l’énergie de l’état fondamental d’un système électronique. L’idée est de remplacer par un système fictif N à un d’électron. Ces électrons doivent être plongés dans un potentiel extérieur effectif, c’est la première équation de Kohn et sham. L’énergie totale des électrons E.

$$E = T + V \quad (I.22)$$

$$E_{HF} = T_0 + V_H + V_X \quad (I.23)$$

Avec V_X : potentiel d'échange ($V_X = V - V_H$)

L'énergie Hartree -Fock donnée par :

$$E_{HF}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_X[\rho] + V_C[\rho] \quad (I.24)$$

Le potentiel d'échange et corrélation se donne par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{XC} = \frac{\partial E_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (I.25)$$

Donc l'énergie totale du système s'écrit sous la forme :

$$E[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{XC}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (I.26)$$

Et l'Hamiltonien du système (appelé l'Hamiltonien de Kohn-Sham) devient

$$\hat{H}_{KS} = T_0 + V_H + V_{XC} + V_{ext} \quad (I.27)$$

Alors que Les équations de Kohn-Sham s'écrit du formulaire suivant :

$$\hat{H}_{KS} \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (I.28)$$

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus du calcul auto cohérent, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel ainsi le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange -corrélation repose sur un certain nombre d'approximations qui sont la *LDA* et la *GGA* ^[10]

I.9. L'approximation de la densité Local (LDA)

L'idée de la LDA est de considérer l'énergie d'échange et de corrélation comme une quantité locale, définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité au tour de ce point r . Ainsi, en un point r auquel correspond une densité $\rho(\vec{r})$, il sera associé un potentiel d'échange et de corrélation comparable à celui d'un gaz d'électrons de même densité $\rho(\vec{r})$. L'énergie d'échange et de corrélation totale E_{xc} s'exprime alors en fonction de l'énergie d'échange-corrélation par particule ε_{xc} de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d^3r \quad (I.29)$$

$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$: représente l'énergie d'échange-corrélation des électrons en interaction mutuelle de densité uniforme $\rho(r)$.

Dans la pratique, la LDA donne des résultats d'une précision satisfaisante à première vue. Cette méthode permet d'obtenir l'énergie d'échange-corrélation en divisant le matériau en de petits volumes ayant une densité électronique constante. De ce fait, la LDA se révèle très performante pour des systèmes dont la densité varie peu ou lentement. Mais les résultats sont moins bons pour des systèmes où la densité électronique est moins homogène. En particulier, certaines quantités telles que l'énergie de cohésion sont fortement surestimées, d'autres telles que les paramètres de maille et longueur de liaison sont sous-estimées.

L'expression des énergies d'échange-corrélation doit donc prendre en compte les variations locales de la densité $\rho(\vec{r})$, d'où le développement de nouvelles méthodes telles que la *GGA* ^[11]

I.10. L'approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Cette approximation s'est imposée pour améliorer certains problèmes rencontrés dans la LDA pour certaines applications. Elle compte du caractère inhomogène du gaz d'électrons et permet d'exprimer l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité de charge $\rho(r)$ mais également en fonction de son gradient $\nabla(r)$.

L'énergie d'échange et de corrélation prend alors la forme :

$$E_{XT}^{GGA}[\rho, (\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (I.30)$$

Où $\rho_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})]$ est une fonction de la densité locale et de son gradient.

L'approximation GGA est connue par ses meilleurs résultats que la LDA. Elle a fait ses preuves, notamment pour les systèmes magnétiques où les fortes variations de densité électronique sont décrites plus correctement [12].

I.11. L'approximation de mBJ

Est la somme du potentiel externe de Hartree et le terme d'échange-correlation. Dans ceci, les deux premiers termes sont calculés précisément tandis que le terme d'échange correlation nécessite des approximations. Les fonctionnelles approximatives les plus généralement utilisées pour les solides sont l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation de gradient généralisée (GGA). Bien que LDA et GGA sont des approximations fiables pour le calcul de nombreuses propriétés des solides liées à l'énergie de l'état fondamental, comme les constantes élastiques, la stabilité des différentes structures, le volume théorique et le module de compressibilité, elles ne sont pas toujours suffisantes pour une description correcte de diverses propriétés, telles que la structure de bandes pour beaucoup de semi-conducteurs et des isolants.

Récemment Tran et Blaha ont proposé une approximation alternative pour améliorer le calcul du gap énergétique en modifiant le potentiel de Becke-Johnson. La fonctionnelle de Tran et Blaha [13] notée (mBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [14], cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que LDA [15] ou PBE (la version du GGA pour les solides) [16].

La forme de la version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [14] est comme suit :

$$V_{X\sigma}^{mBj} = cE_X^{BR}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2\tau_{\sigma}(\mathbf{r})}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}} + cE_{cor}^{LDA}(\mathbf{r}) \quad (I.31)$$

Où : c est un nombre fractionnaire réel, $E_X^{BR}(\mathbf{r})$ est l'énergie potentielle d'échange de Becke et Roussel (BR), $\rho_{\sigma}(\mathbf{r})$ la densité électronique, $\tau_{\sigma}(\mathbf{r})$ la densité d'énergie cinétique (Tran et Blaha)

I.12. La méthode des ondes planes augmentées linéarisés (FP-LAPW)

La méthode FP-LAPW fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de structure de bandes des réseaux cristallins. Cette procédure reprend la partition de l'espace en deux zones. L'amélioration apportée dans ce formalisme comparativement à la méthode APW concerne le fait que les fonctions de bases dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques, $u_l(\mathbf{r}).Y_{lm}(\mathbf{r})$ et de leurs dérivées, $u_l(\mathbf{r}).Y_{lm}(\mathbf{r})$, par rapport à l'énergie. Les fonctions u_l sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $u_l(\mathbf{r}).Y_{lm}(\mathbf{r})$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right)rU_l(r) = rU_l(r) \quad (I.32)$$

Dans un traitement non-relativiste, les fonctions radiales U_l et U_l assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes. Les fonctions d'onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_L(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{-i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} \end{cases} \quad (I.33)$$

Ω : Volume de la maille unitaire.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

C_G, A_{lm} : Les coefficients du développement en ondes planes et en harmonique sphérique respectivement.

$\vec{G}$: Le vecteur de réseau réciproque.

U_L : est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieure de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieure de la sphère} \end{cases} \quad (\text{I.34})$$

U_1, U_2 : sont Les solutions radiales pour ces énergies E_1, E_2 respectivement pour assurer la continuité de la fonction $\phi(\vec{r})$ à la surface de la sphère (muffin-tin) MT, les coefficients C_G doivent être développés en fonction des coefficients CG des ondes planes existantes dans la région interstitielle. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|K + G|R_\alpha) Y_{lm}(K + G) \quad (\text{I.35})$$

J_l : La fonction de Bessel.

Où sont B_{lm}^α les coefficients correspondant à la fonction u_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Dans la méthode LAPW on utilise les ondes planes dans la région interstitielle. Alors que dans la région des sphères « Muffin-tin » on utilise les Ondes planes augmentées linéarisées.

En résumant quelques avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW, on note :

- ✓ Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes au point k sont obtenues avec une seule diagonalisation. Alors que dans la méthode APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- ✓ Le temps de calcul est réduit car les énergies des bandes à un point donné (k) sont obtenues avec une seule diagonalisation, ce qui n'est pas le cas de la méthode APW.
- ✓ La convergence est devenue plus rapide dans LAPW en comparaison avec la méthode APW.
- ✓ Le problème de l'asymptote dans LAPW est éliminé par l'introduction de la dérivée de la fonction par rapport à l'énergie qui garantit le bon décomplet des ondes planes avec les fonctions radiales, en comparaison avec la méthode APW.

I.12.1. La méthode APW

La méthode des ondes planes augmentées (APW) a été développée par Slater en 1937. Elle est issue du constat suivant : la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale. Une façon de décrire un potentiel cristallin de type Muffin-tin (MT) (la **figure I-1**) est donc de diviser l'espace en deux régions :

⇒ Une première région (S) constituée de sphères centrées sur chaque site atomique dans lesquelles les fonctions d'ondes seront basées sur des fonctions radiales.

⇒ Une seconde région (I), dite interstitielle, se situant entre les atomes et pour laquelle les fonctions de bases sont des ondes planes.

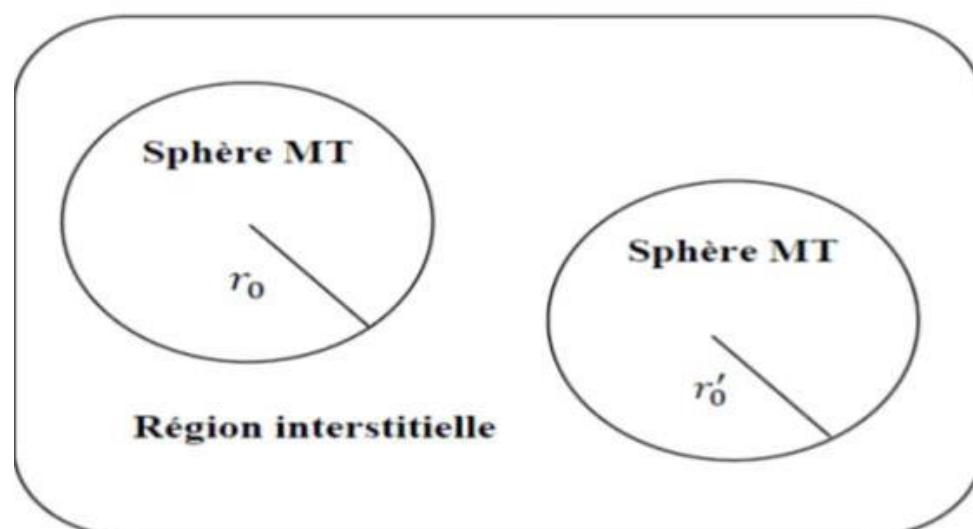


Figure (I.1) : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

I.12.2 Ondes planes augmentées APW

En 1937, Slater proposa comme base les fonctions d'ondes planes augmentées (APW). La méthode APW est basée sur l'approximation « Muffin-tin » pour d'écrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation la cellule unitaire est divisée en deux régions la **figure (I. 2)**.

⇒ **La première** est la région près des noyaux atomiques (région sphérique) où le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme (MT). Certainement, ils varient fortement.

⇒ **La seconde** décrit la région interstitielle que les électrons sont loin des noyaux considérés comme libres, où le potentiel varie lentement.

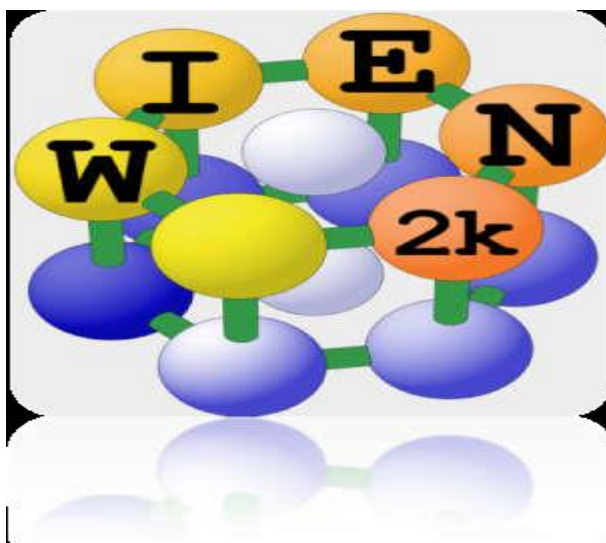
Les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée :

⇒ Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère (MT)

⇒ Des ondes planes dans la région interstitielle.

Les deux régions sphérique et interstitielle sont définies par la fonction d'onde $\phi(r)$

I.13. Le code WIEN2K



Le code **WIEN2k** est un programme informatique écrit en langage fortran qui a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz ^[17] de l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990.

Le code wien2k est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et la méthode FPLAPW. Il comporte plusieurs programmes séparés et liés par un script C-SHEL permettant d'effectuer des calculs auto-cohérents. Pour commencer, certains fichiers d'entrée doivent être créés. Parmi eux, le "case.struct" est le fichier d'entrée maître qui contient tous les détails de la structure tels que les paramètres de maille, les positions des atomes à l'intérieur de la cellule, le type de réseau, le nombre atomique de chacun des atomes et le groupe d'espace. Après avoir généré le fichier "case.struct", plusieurs commandes doivent être appelées pour générer d'autres fichiers d'entrée nécessaires à l'exécution d'un calcul auto-cohérent (SCF) (self-consistent filed).

I.13.1. La structure du code Wien2k

Les simulations numériques permettent aujourd'hui de connaître les propriétés structurales et électroniques de la matière étudiée, parmi ces méthodes ab-initio, on a la méthode linéaire des ondes planes augmentées (FP-LAPW) qui est utilisée pour calculer les structures électroniques, cette méthode est introduite dans le code wien2k qui est développé par Blaha et ces collaborations. Les différentes étapes de ce programme sont montrées dans la **Figure (I.2)**, le calcul se fait en trois étapes :

a-L 'initialisation :

Dans l'initialisation, la première étape est de créer un fichier d'entrée qui contient tous les détails de la structure telle que le type du réseau, le groupe d'espace, les paramètres de maille et les positions des atomes à l'intérieur de la cellule. Après avoir généré le fichier *case.struct* on peut effectuer l'initialisation par la commande de ligne *init-lapw*, qui consiste à exécuter une

série de petits programmes auxiliaires qui vont produire des entrées pour les programmes principaux. Les programmes nécessaires sont :

⇒ **La création du fichier case**. Structure qui contient les paramètres de réseau, les rayons muffin-tin et la structure cristalline.

⇒ **NN** : Calcul de la distance entre les plus proches voisins jusqu'à une distance indiquée pour vérifier le non chevauchement des sphères muffin-tin.

⇒ **SGROUP** : ce programme détermine le groupe d'espace ainsi que tous les groupes ponctuels des sites non équivalents et produit un nouveau fichier structural avec le type de réseau

⇒ **SYMMETRY** : est un programme qui génère les opérations de symétrie du groupe d'espace et les écrits dans le fichier case. struct_st, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

⇒ **LSTART** : un programme qui génère les densités atomiques qui seront utilisées par DSTART et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande (c'est-à-dire on choisit le potentiel d'échange-corrélation, par exemple, LSDA, GGA). De plus ce programme demande l'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du coeur de ceux de valence.

⇒ **KGEN** : génère une maille de points K dans la partie irréductible de la première zone de

Brillouin (Z.B). On spécifie le nombre des points K dans toute la 1^{ère} Z.B.

⇒ **DSTART** : génère une densité initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent ou 'self-consistent') par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

c- Détermination des propriétés

Après la convergence du cycle SCF, plusieurs propriétés peuvent être déterminées, parmi lesquelles : la structure de bandes, la densité d'états, la densité de charge et les propriétés optiques...etc. ^[18].

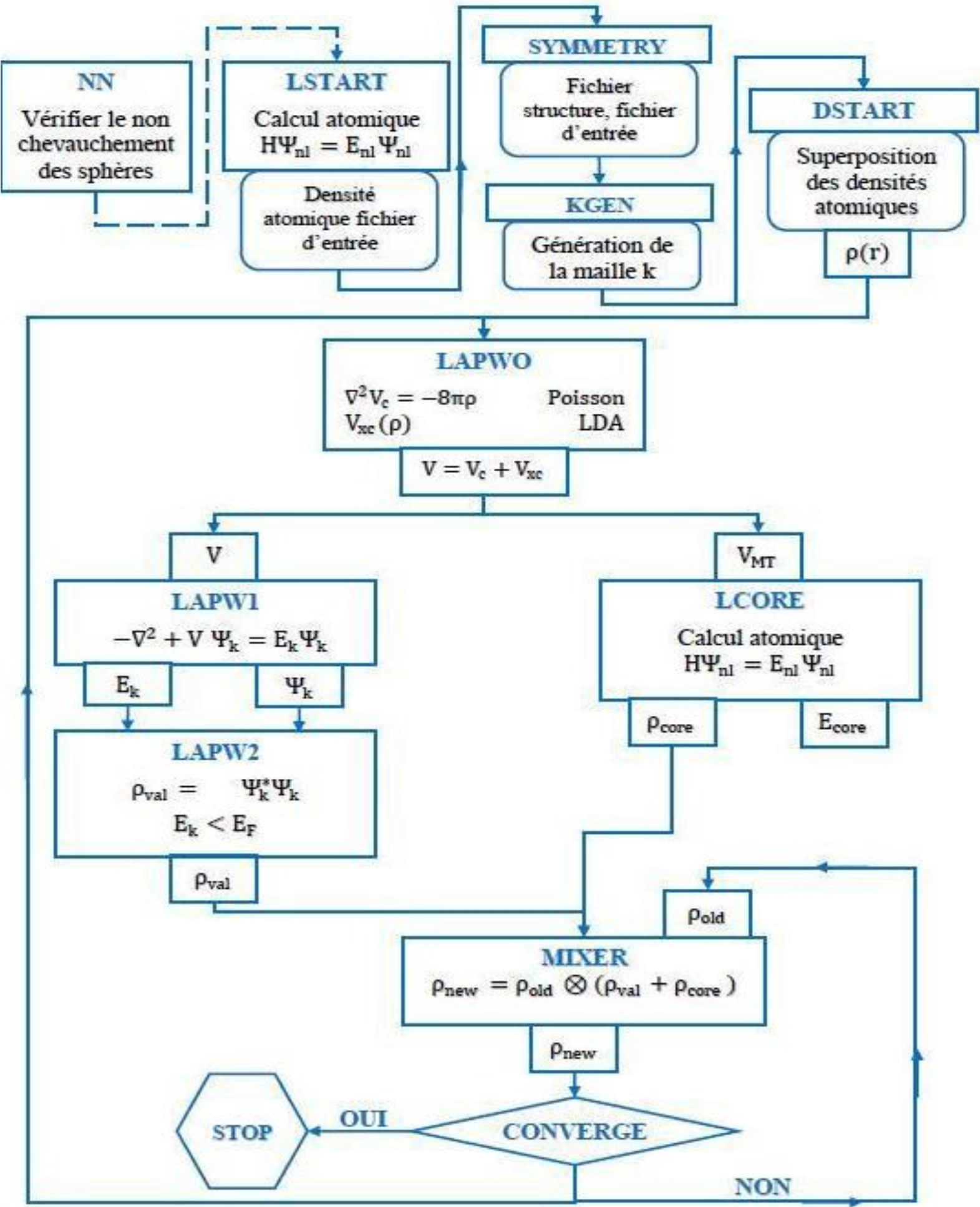


Figure (I.2) : L'organigramme des programmes du code Wien2k.

I.15. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté la méthodologie nécessaire pour l'étude théorique d'un système solide périodique à N corps. Cette présentation a été entamée par l'équation de Schrödinger et s'est terminée par le code Wien2K.

Références

- [1] R. G. Parr. And W. Yang. « Density Functional Theory », Oxford University Press, (1989).
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [3] H. Chemouri (2011), Étude théorique des réactions diels-alder : régio sélectivité, stéréo sélectivité, effet de solvant et de catalyseur, Thèse de doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid, Tlemcen.
- [4] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, 795 (1930).
- [5] N.Richard, CEA/DAM-Direction Ile de France (2002).
- [6] W. Kohn and L.J. Sham „Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Phys. Rev. 140 (1965) 1133 .
- [7] W. Heisenberg, Z. Physik 43 (1927) 172.
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, "Phys Rev B 136: 864. doi: 10.1103/PhysRev. 136," B864, 1964.
- [9] A. Rouabhia, Thèse de Magister. Université des Sciences et de la Technologie d’Oran- Mohamed Boudiaf, (2010).
- [10] E. Bruyer (2012), Propriétés structurales, électroniques et ferroélectriques de systèmes $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = lanthanides) et d’hétéro structures $\text{SrTiO}_3/\text{BiFeO}_3$, Thèse Doctorat, Université d'Artois, France.
- [11] H. Yahi (2016), Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués d_{1-x} et Co_xS et $\text{Cd}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$, Thèse Doctorat, Université 8 mai 1945 Guelma, Guelma.
- [12] F.Tran and P. Blaha, phys.Rev. Lett. 102, 226(2009).
- [13] F. Tran and P. Blaha, phys Rev. lett 102.226401 (2009).
- [14] A. D. Becke and E. R. Johson, J. Chem. phys. 124.221101 (2006).
- [15] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 140 (1965).
- [16] V. Fock, Z. Phys. 62 795 (1930).
- [17] P. Blaha, K.Schwarz, P.Sorantin, and S.B. Trickey, Comput. Phys. Commun. 59,399(1990)
- [18] O.Youb (2019), Etude ab initio des propriétés structurales, électroniques magnétiques et thermodynamiques des matériaux anti pérovskites, Thèse Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, Mostaganem .

CHAPITRE 2

Les pérovskites

II.1. Introduction

La famille des pérovskites est l'une des familles caractéristiques des solides cristallins inorganiques ayant diverses propriétés physiques. Les pérovskites tirent leur nom du minéral naturel CaTiO_3 (titanate de calcium), décrit pour la première fois en 1839 par le géologue Gustav Rose, ce minéral est nommé pérovskite en l'honneur d'un grand minéralogiste Russe " Lev Aleksevich Von Pervski " ^[1]. Le nom de pérovskite a ensuite été étendu à l'ensemble des oxydes de formule générale ABO_3 . Ce sont des composés ternaires, présentés sous la forme générale ABO_3 , connus par leur propriété intéressante et leur multiple application dans le domaine des semi-conducteurs.

Dans cette structure de pérovskites, A est un cation de grande taille et de charge basse généralement monovalent, B est un cation de petite taille ou un métal de transition et X est un anion, généralement oxygène ou un halogène. De par les différentes combinaisons chimiques possibles, les matériaux pérovskites présentent une variété de propriétés physico-chimiques, favorisant ainsi leur utilité dans de nombreuses applications technologiques.



Figure. II.1 : La pérovskite Titanate de Calcium (CaTiO_3)

II.2.1. La structure cristalline des matériaux pérovskites

II.2.1. Définition

Le nom *pérovskite* désignait à l'origine le minéral CaTiO_3 (titanate de calcium). Découvert en 1839 par Gustav Rose dans l'Oural et nommée pérovskite en l'honneur du minéralogiste russe Lev Aleksievitch perovski (1792-1856). L'appellation *pérovskite* a été étendue par la suite aux composés cristallins de formule ABX_3 où A et B sont des cations et X est un anion. Une famille importante de pérovskite est celle constituée par les oxydes ternaires de formule ABO_3 ($\text{X}=\text{O}$).

La structure pérovskite ABO_3 est constituée d'un enchainement tridimensionnel d'octaèdres BO_6 connectés par les sommets tandis que le cation de position A est entouré de 12 atomes d'oxygène.

Elle est souvent cubique. De spatial $Pm3m$ (groupe spatial n 221 dans les tables cristallographiques internationales). Elle est peut-être de symétrie plus basse : quadratique ou orthorhombique ($LaBO_3$ avec $B = Cr$ ou Ti . Par exemple). Voire même rhomboédrique ($LaBO_3$ avec $B = Mn, Ni, Co$ ou Cu . Par exemple). De façon plus générale. La symétrie est imposée

II.2.2 Description de la structure

Les pérovskites forment une large famille de matériaux cristallins dont le nom dérive d’un minéral naturel : le titanate de calcium ($CaTiO_3$). Ce minéral fut décrit pour la première fois en 1830 par le géologue Gustav Rose qui l’a nommé en l’honneur d’un grand minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevich von Perovski. La phase pérovskite est l’une des phases ternaires.

Par extension, on désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d’oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 . La maille prototype contient une seule molécule ABO_3 avec :

- ⇒ A, un cation de grand rayon ionique (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K,..+0..) avec douze anions d’oxygène comme proches voisins (coordinance égal à 12).
- ⇒ B, un cation de rayon ionique plus faible (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, K), de valence plus grande entourée par six anions d’oxygène comme proches voisins (coordinance 6).
- ⇒ O est l’ion d’oxygène, possédant dans cette structure six proches voisins (4 cations du type A et 2 du type B).

La structure perovskite idéale présente une maille cubique simple dans le groupe de symétrie $Pm3m$ ou :

- De formule général ABX_3 et de géomètre cubique comme la montre
- ⇒ **A**, un cation de grand rayon déposé aux sommets de la maille (0,0,0)
 - ⇒ **B**, un cation de rayon plus faible, déposé au centre la maille ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$)
 - ⇒ **X**, un anion au centre de chaque face du cube ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$) ($\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$) ($0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$)

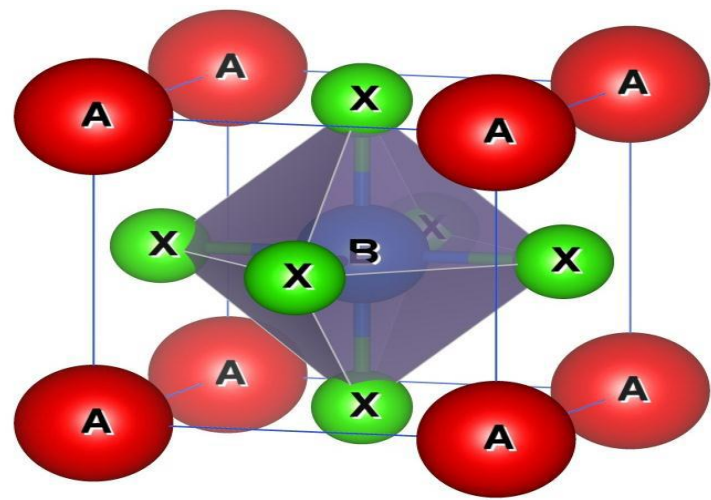


Figure.II.2 : structure cristalline pérovskite ABO_3

II.3. Distorsions de la structure pérovskite idéale

La structure idéale est rarement rencontrée. Le plus souvent, on trouve des formes distordues, dans lesquelles la symétrie est abaissée par la rotation des octaèdres BO_6 phases de type pérovskite idéale de symétrie $Pm3m$ sont non polaires. Les phases Pola elles appartiennent à des systèmes de symétrie plus basse. En effet, leurs mailles présentent des déformations légères et variées de type quadratique, orthorhombique où même rhomboédrique, dues à une très faible déformation correspondent à un tasseme octaèdres d’oxygène avec décentrage de l’ion privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin^[3].

Pour préserver un degré maximum de symétrie, l'un des axes de symétrie de l'octaèdre

- les 3 axes d'ordre 4 (A4) dans la phase quadratique 3
- les 4 axes d'ordre 3 (A3) dans la phase rhomboédrique.
- les 6 axes d'ordre 2 (A2) dans la phase orthorhombique.

En effet, le déplacement des cations métallique influent fortement la longueur des liaisons cation-anion (B-O) ainsi les propriétés diélectriques des phases pérovskite ^[4]. Aussi l'inclinaison des octaèdres BO₆ rayon de cation A est faible. **Figure II.3** :

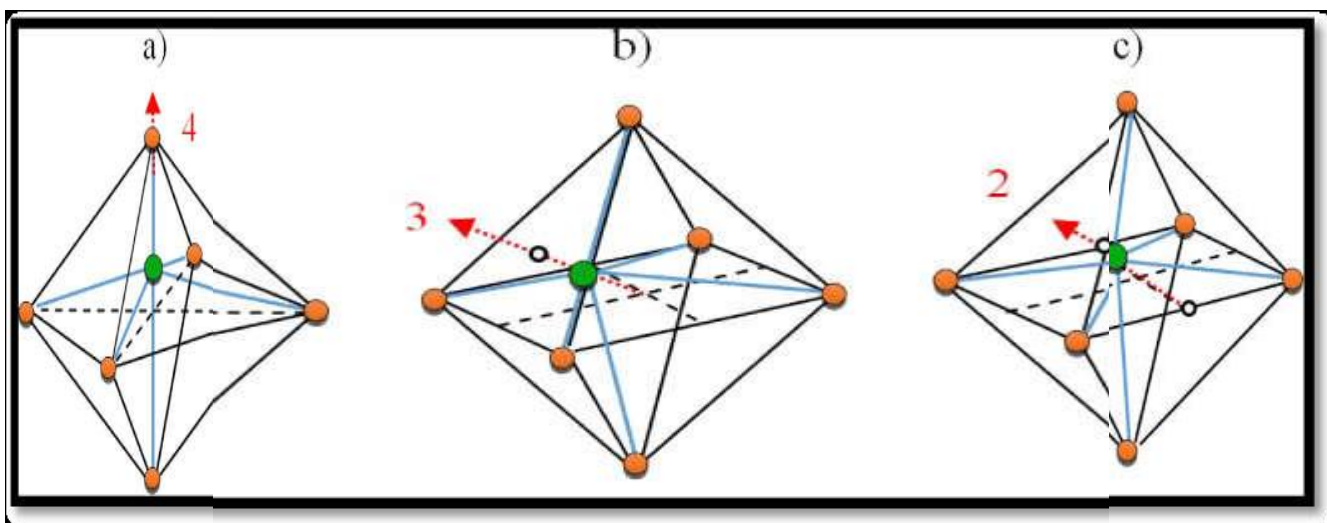


Figure II.3: Déplacement des cations B : a) un axe de tétrade $\pi/2$, b) un axe de triade $2/3$, c) un axe dyade. ^[4].

II.4. Type de structure Pérovskites

Suivant l'occupation des sites A et B, on peut définir deux types de pérovskites :

⇒ **Les pérovskites simples** : ce sont les pérovskites pour lesquels le site A et le site B sont occupés par un seul type d'atome, on peut citer par exemple les composés : CaTiO₃, BaTiO₃, NaTaO₃, PbTiO₃....

⇒ **Les pérovskites complexes** : ce sont des pérovskites dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes, la distribution des actions pouvant être aléatoire ou ordonnée, citons par exemple les composés utilisés dans la fabrication des condensateurs : PbMg_{0.33}Nb_{0.66}O₃, PbSc_{0.5}Ta_{0.5}O₃, Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ ^[5].

II.5. Critères de stabilité d'une structure perovskites

Le choix des atomes positionnés sur les sites des cations A et B dans la structure cristalline des pérovskites est primordial et essentiel dans la stabilité de ces composés, particulièrement la relation liant les longueurs des rayons ioniques des cations A, B et de l'anion X par l'ionicité des liaisons ainsi que de la différence d'électronégativité entre les cations et les anions jouant un rôle décisif dans la détermination des propriétés de ces matériaux.

II.5.1. Facteur de Goldschmidt :(Influence de la taille des cations A et B)

La relation entre les longueurs des sous-réseaux A-O et B-O joue un rôle très important dans la détermination des propriétés de ces matériaux. Dans la structure idéale, où les atomes se touchent les uns les autres, la distance B-O est égale à a (a est le paramètre de la maille cubique), tandis que la distance A-O est égale à $\frac{a}{\sqrt{2}}$. Cette relation est souvent caractérisée par l'égalité suivante :

$$r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (\text{II. 1})$$

La structure cubique est conservée pour des atomes ayant des valeurs de rayons ioniques qui ne respectent pas exactement cette égalité. En 1926 Goldschmidt a proposé un rapport dit facteur de tolérance (t) ^[6], qui est défini comme une mesure de la déviation par rapport à la structure cubique idéale des pérovskites tel que :

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

(II. 2)

Avec r_A , r_B et r_O qui sont respectivement les rayons ioniques des cations A, B et O-. Cela s'applique à température ambiante et aux rayons ioniques empiriques [7]. Les rayons ioniques utilisés dans le calcul de la valeur de « t », sont déterminés empiriquement et donnés dans les tables de Shanon et Prewitt [6]. Selon la valeur de t, on observe des modifications structurales par rapport à la structure prototype cubique. La structure cubique des perovskites est respectée pour des valeurs de « t » au voisinage de 1. Cette structure se déforme quand la valeur de ce facteur s'éloigne de 1. Le matériau sera stable dans la structure pérovskite, tant que cette valeur est comprise dans l'intervalle tel que :

$0.75 < t < 1.06$ [8]. Le tableau.II.1, illustre les différentes structures possibles du cristal, selon la valeur du facteur de tolérance de Goldschmidt

Tableau (II.1) : Evolution de la structure cristalline par rapport la valeur du facteur de tolérance t.

t < 0.75	0.75 < t < 1.06 Pérovskite			t > 1.06
Ilménite	0.75<t<0.90 Distorsion orthorhombique	0.90<t<0.95 Distorsion rhomboédrique	0.95<t<1.06 cubique	Hexagonal

II.5.2. Iconicité des liaisons

On peut tester la stabilité thermique de la structure pérovskite ABO₃ à l'aide de l'iconicité de la liaison anion-cation ou le caractère ionique moyen de la structure et qui est décrit par l'équation II.3, se basant sur la différence d'électronégativités sur de Pauling [9], selon cette échelle, plus la valeur de $\overline{\chi}$ est grand, plus le compose est stable thermiquement :

$$\overline{\chi} = \frac{{}^x_{A-O}+{}^x_{B-O}}{2}$$

(II.3)

Avec ${}^x_{A-O}$ ${}^x_{B-O}$ sont les différences d'électronégativité entre les cations A, B et O associés.

II.6. Structure cristalline d'halides pérovskites simples.

La structure halides pérovskites simples possède une formule générale ABX₃ où 'A' et 'B' sont deux cations et 'X' est un halogène. La structure idéale d'une pérovskite est une structure cubique à faces centrées, de haute symétrie, avec un paramètre de maille au Voisinage de 5Å avec un groupe d'espace (#221) [10], sa structure peut être décrite comme un réseau cubique de cations A aux sommets, avec des anions X placés au centre des faces et un cation B occupant le site octaédrique au centre du cube (Figure II.4.a). Cette structure peut, également être décrite (Figure.II.4.b) comme un réseau cubique d'octaèdres BX₆ reliés par les sommets, et entre lesquels s'intercalent les cations A occupant les centres des cuboctaèdres. Le site A, dans un environnement cuboctaédrique, de coordinance égale à douze, est relié aux douze halogènes les plus proches (Figure.II.4c). Le site B, dans un environnement octaédrique, de coordinance six est relié aux six halogènes les plus proches. L'halogène, dans un environnement octaédrique, a comme voisins : quatre cations A et deux cations B, il est donc de coordinance 6.

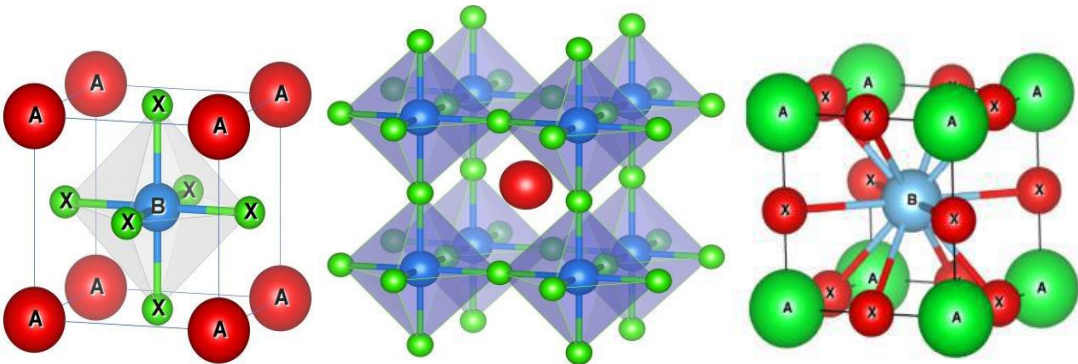




Figure II.4 : Structure d’une pérovskite idéale cubique ABX_3 vue de deux façons différentes : (a) Site A en origine (0,0,0) ; (b) Site B en origine (0,0,0) ; (c) Coordination 12 du site B

Les halides pérovskites de symétrie cubique, s’écartent souvent de cette structure idéale, à cause des déformations qui peuvent être obtenues par différentes manières :

- Distorsion de l'ensemble de la maille, par exemple, un allongement dans une direction cristallographique particulière.
- Rotation des octaèdres autour d'un axe.
- Décalage de l'ion A du centre du cuboctaèdre, ou de l'ion B du centre de l'octaèdre.
- Déformation des octaèdres BX_6 .

deuxième déformation peut être réalisée par inclinaison des octaèdres BX_6 rigides reliés par le sommet, ce type de déformation est observé lorsque le rayon du cation A est faible

Les deux dernières déformations sont la conséquence des instabilités électroniques. Ces déformations peuvent avoir un effet certain sur les propriétés physiques de ces matériaux.

II.7.Les type des pérovskites

Peu d’études menées sur les pérovskites montrent une symétrie idéale cubique, hormis les cas où le matériau est traité à très haute température [11]. Ainsi, il est démontré que la symétrie de ces oxydes est, en majorité, orthorhombique ou rhomboédrique, et, dans des cas plus rares, tétragonale ou monoclinique [12]. La symétrie idéale cubique subit des distorsions (élongation, déformation) à cause de divers paramètres.

II.7.a Pérovskite tétragonale

Une déformation en structure tétragonale comme la pérovskite $BaTiO_3$ Le titanate de baryum est un matériau ferroélectrique dont la structure à température ambiante [13] est quadratique de groupe d’espace $P4mm$ avec les paramètres de maille : $a = 3,986 \text{ \AA}$ et $c = 4,026 \text{ \AA}$. Cette structure dérive de la phase cubique par de légères déformations au niveau des octaèdres TiO_6 . Ces déformations sont dues aux déplacements des atomes Ti [14] .

II.7.b Pérovskite rhomboédrique

La structure rhomboédrique est due à une rotation des octaèdres BO_6 direction cubique [111]. La maille élémentaire contient deux unités formulaires ($Z= 2$) de ABO_3 . La maille rhomboédrique est la maille élémentaire d’une maille primitive hexagonal contenant six unités formulaires de ABO_3 dont les paramètres de maille sont $a_H = b_H = \sqrt{2} a_c$ et $c_H = 2\sqrt{3} a_c$, où a_c est le paraméter de maille de cubique

II.7.c Pérovskite orthorhombique

Cette structure est généralement décrite soit dans le groupe d’espace $Pnma$ soit celui de $Pnma$. cette structure est due à la distorsion de la structure cubique idéale le long de la diagonale de la face du cube ce qui nous amène à une maille élémentaire unités formulaires ($z = 4$) de parallélepède d’axe $a \approx b \approx \sqrt{2} a_c$ et $c \approx 2a_c$, a_c est le paramètre de la maille cubique [15] .

II.7.d Pérovskite monoclinique et triclinique

Les mailles unitaires monocliniques ($BiMnO_3$, $BiScO_3$) ou tricliniques ($CsPbI_3$, $PbSnO_3$, $BiCrO_3$, etc.) ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans d’autres cas, ces mailles se sont avérées être des pseudo-mailles d’une vraie maille multiple, par exemple phases de type $GdFeO_3$ ont été fréquemment classés sur les basées d’un pseudo-mailles monoclinique avec $a \sim b \sim a' \sim 90^\circ$ [16] .

II.7.e Pérovskites polymorphes

Un grand nombre de matériaux pérovskites présentent polymorphes. Certaines d’entre elles sont très importantes par

physiques et à leurs applications. Par exemple, dans BaTiO₃ et KNbO₃ on observe les transformations suivantes avec l’augmentation des températures :

Rhomboédrique $\Rightarrow$ orthorhombique $\Rightarrow$ tétragonale $\Rightarrow$ cubique.

Ces changements de phases sont réversibles et toutes ces formes polymorphes une maille unitaire pseudo-cubique avec $a = 4\text{\AA}$ sont ferroélectriques à basse température^[17] .

II.6. D’application des pérovskites

Des dernières années, les pérovskites aux halogénures ont fait leur apparition en tant que matériaux de premier plan pour de nombreuses applications optoélectroniques. Cependant, les pérovskites à oxydes ont une histoire beaucoup plus longue et accomplissent un rôle essentiel dans de nombreuses applications technologiques. Les applications qui se basent sur les pérovskites trouvent leur voie vers l’utilisation industrielle , que ce soit dans des projets innovants comme les propriétés supraconductrices déjà utilisés dans des trains à lévitation magnétique au Japon et dans des câbles électriques de réseaux de distribution urbains ou bien dans le domaine de la santé, comme les fluoroperovskites qui peuvent être utilisés dans le domaine médical pour mesurer la dose pendant la radiothérapie, et pouvant également être utilisés dans la fabrication de plaques d'imagerie radiologique pour les rayons X ^[18] , les capteurs ont leur part aussi des pérovskites^[18, 19] , la magnétorésistance^[19, 20] , le transistor ^[20] ,les cellules solaire ^[21] , ainsi que les condensateurs de haute tension (high-voltage capacitor) ^[22, 23].

Les pérovskites sont étudiées d'une manière intensive ces dernières années, en raison de leurs propriétés optoélectroniques telle que la semi-conductivité, la permittivité diélectrique, la ferroélectricité, la thermoélectricité, de plus caractérisés par leurs abondances et leur faible cout. Grace à leurs propriétés extraordinaires, ces matériaux deviennent très prometteurs et jouent un rôle important dans l’électronique moderne.

Les pérovskites sont donc des candidats prometteurs dans le développement de nouveaux matériaux pour répondre aux besoins de nouveaux marchés de l’électronique moderne.

II.8. Définition de SrTiO₃

Un oxyde isolant synthétique très utilisé en recherche fondamentale et appliquée sur les matériaux pour l’électronique du futur et la conversion et le stockage de l’énergie ^[24]. Cette découverte surprenante ouvre des perspectives prometteuses pour l’électronique « à base d’oxydes de métaux de transition », qui profiterait de l’énorme variété des propriétés physiques de ces matériaux (supraconductivité, magnétisme, thermoélectricité, piézo-électricité, pouvoir catalytique, et bien d’autres).

II.8.1. Structure de SrTiO₃

Le titanate de strontium fait partie de la famille des pérovskites de type ABO₃, ou les Cations peuvent occuper les sites A et B. La structure pérovskite idéale ABO₃ est de symétrie cubique (groupe d’espace Pm3m). Il cristallise dans une maille cubique avec un paramètre de maille $a = 0,3905\text{nm}$ et possède une structure pérovskite idéale à pression et température ambiantes ^[25].

Les rayons atomiques ne sont pas respectés. Les boules rouges représentent les atomes de strontium, les vertes, les atomes d’oxygène et les bleues les atomes de titane. Les atomes d'oxygène forment un octaèdre au centre de la maille cubique. **Figure II.5** représente la maille élémentaire du titanate de strontium dans la phase cubique. Les atomes de strontium occupent les sommets de la maille cubique, l'atome de titane se trouve au centre de la maille et les atomes d'oxygène occupent les centres des faces du cube. Les atomes d'oxygène forment un octaèdre régulier centre sur l’atome de titane. La structure pérovskite peut être représentée par un empilement régulier de ces octaèdres relies par leurs sommets, les atomes de strontium occupent les cavités inter-octaédriques **Figure II.5**

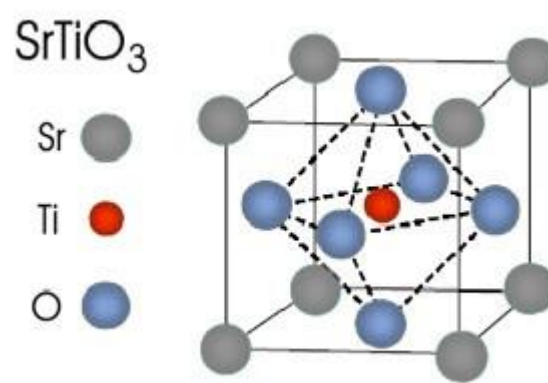


Figure II.5: Maille pérovskite idéale du titanate de strontium.

II.8.2- Propriétés générales de SrTiO₃

SrTiO₃ existe à l'état naturel (appelé dans ce cas-là). A température et pression ambiante, il se présente sous la forme d'un cristal transparent, incolore et translucide mais il peut être colore lorsqu'il est dope par certains éléments des terres rares ou certains métaux de transition. Dopé avec du niobium c'est un semi-conducteur de type n. L'ausonien présente une couleur sombre qui dépend des impuretés qu'elle contient ^[26]. SrTiO₃ est chimiquement relativement stable, et il peut être utilisé pour des dépôts à haute température, il est utilisé en microélectronique, sous forme de monocristal en tant que substrat, ou sous forme de céramique pour ses propriétés diélectriques. Il possède une constante diélectrique élevée égale à 300 k. A très basse température (inférieure à 0,25 K), il devient piézoélectrique et supraconducteur. Sa température de fusion est en effet de 2350 K environ ^[26-27].

SrTiO₃ est à la fois plus dense et plus mou (6 à 6,5 sur l'échelles de Mohs, pour le titanate de strontium naturel, et 5,5 pour le titanate de strontium synthétique) que le diamant. Il est cubique avec un indice de réfraction presque identique à celui du diamant ^[26].

Dans sa phase cubique, SrTiO₃ est para-électrique. Dans sa phase quadratique, de 105 à 50 K, sa susceptibilité électrique suit une loi de Curie-Weiss à partir de laquelle on peut extrapolé une température de transition vers un état ferroélectrique aux alentours de 36 K.

Toutefois, cette transition n'est pas observée dans la pratique. A basse température, sa constante diélectrique augmente considérablement en s'écartant de la loi de Curie-Weiss, mais le cristal reste para-électrique. L'explication couramment admise est que des fluctuations quantiques empêchent cette transition : on parle d'un para-électrique quantique ^[27].

Références

- [1] E. C. C. d. Souza and R. Muccillo, "Properties and applications of pérovskite proton conductors," *Materials Research*, vol. 13, pp. 385-394, 2010.
- [2] A. Ayadi, Thèse de doctorat, Faculté des Sciences de Sfax, (2005).
- [3] B. Bouremal, (2019), Synthèse et caractérisation structurale des oxydes mixtes de structure pérovskite $\text{SrCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x=0-0,1-0,2-0,3$), Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, Biskra.
- [4] F. Bouchareb, (2017), Etude ab-initio des propriétés électroniques et magnétiques de l'hétérostructure $\text{SrMnO}_3/\text{SrVO}_3$, Mémoire de Master, Université Abou Beker Belkaid-Tlemcen. Tlemcen
- [5] M. A. Hentati, "Effets des inhomogénéités locales et des contraintes extérieures sur les propriétés diélectriques et structurales des monocristaux PZN-x% PT," Ecole Centrale Paris, 2013.
- [6] M. Borowski, *Perovskites: structure, properties, and uses*: Nova Science Publishers Hauppauge, NY, 2010.
- [7] R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides," *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, vol. 32, pp. 751-767, 1976.
- [8] V. M. Goldschmidt and T. Barth, "Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, I. Mat," *Nat. Kl*, vol. 8, 1926.
- [9] V. M. Goldschmidt and T. Barth, "Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, I. Mat," *Nat. Kl*, vol. 8, 1926.
- [10] R. Mitchell, "Perovskites: Modern and Ancient Almaz Press Inc," ed: Ontario, Canada, 2002.
- [11] M. Borowski, *Perovskites : structure, properties, and uses* : Nova Science Publishers Hauppauge, NY, 2010.
- [12] G. Murtaza, R. Khenata, M. Khalid, and S. Naeem, "Elastic and optoelectronic properties of RbMF_3 ($M=\text{Zn, Cd, Hg}$): A mBJ density functional calculation," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 410, pp. 131-136, 2013.
- [13] C.D. Chandler, C. Roger, M.J. Hampden-Smith, *Chem. Rev.* 93 (1993) 1205.
- [14] R.L. Hines, (1997), "Atomistic simulation and ab-initio studies of polar solids", thèse de doctorat, University of Bristol, Angleterre.
- [15] F.Z. Fadil, T. Lamcharfi, F.Abdi, and M.Aillerie, *Cryst.Res. Technol.* 46 4, 368 – 372 (2011).
- [16] A.Khareif, (2012), Synthèse, caractérisation et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ca}_x[(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})_{0.75}(\text{Sb})_{0.25}]\text{O}_3$, Mémoire de Magister, Université Mentouride Constantine, Constantine.
- [17] J. W. Fergus, "Perovskite oxides for semiconductor-based gas sensors," *Sensors and Actuators B:Chemical*, vol. 123, pp. 1169-1179, 2007.
- [18] K. Wang, G. Li, S. Wang, S. Liu, W. Sun, C. Huang, et al., "Dark-Field Sensors based on Organometallic Halide Perovskite Microlasers," *Advanced Materials*, vol. 30, p. 1801481, 2018.
- [19] B. Raveau, A. Maignan, C. Martin, and M. Hervieu, "Colossal magnetoresistance manganite perovskites: relations between crystal chemistry and properties," *Chemistry of materials*, vol. 10, pp. 2641-2652, 1998
- [20] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura, "Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure," *Nature*, vol. 395, p. 677, 1998.
- [21] C.Y. Benaissa, (2018), Structures Magnétiques des Pérovskites de type ABC_3 Etude du premier principe, Thèse, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, Mostaganem.
- [22] G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S. S. Lim, Y. M. Lam, M. Grätzel, et al., "Long-range balanced electron-and hole-transport lengths in organic-inorganic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$," *Science*, vol. 342, pp. 344-347, 2013.
- [23] S. D. Stranks and H. J. Snaith, "Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices," *Nature nanotechnology*, vol. 10, p. 391, 2015.
- [24] S. Liu, Z. Xiu, J. a. Liu, F. Xu, W. Yu, J. Yu, et al., "Combustion synthesis and characterization of perovskite SrTiO_3 nanopowders," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 457, pp. L12-L14, 2008.
- [25] A. F. Santatander-Syro et al. Two-dimensional electron gas with universal subbands at the surface of SrTiO_3 *Nature*. 469, 189–193 (2011).
- [26] V.V. Lemanov, « Improper ferroelastic SrTiO_3 and what we know today about its properties ». *Ferroelectrics*, vol. 265, (2002).
- [27] S.A Hayward et E.K.H Salje, « Cubic-tetragonal phase transition in SrTiO_3 revisited: Landau theory and transition mechanism », dans *Phase Transitions*, vol. 68, p. 501-52 (1999).

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1 Introduction

Ce chapitre traite les différents résultats numériques obtenus, concernant les propriétés structurales, électroniques et optiques de composé SrTiO_3 dans la structure pérovskite cubique. Dans le cadre de la DFT, les méthodes de type ab initio autorisent la prédiction des différentes propriétés physiques des matériaux. Les modèles théoriques ont été proposés dans le but d’interpréter des différentes mesures expérimentales les plus pertinentes même sous pression, ainsi de prédire de nouveaux effets et de concevoir des nouveaux matériaux. Pour cela les calculs sont effectués par la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité implantée dans le code Wien2k qui nous décrit dans le chapitre précédent, en utilisant les approximations suivantes « GGA, TB-mBJ » pour déterminer le potentiel d’échange et de corrélation. D’ailleurs sont avantages réside dans le fait peut traiter un grand nombre d’atomes. Notre travail est reparti en 2 étapes :

- 1.Détermination des propriétés structurales de nos composé par l’optimisation de paramètre de réseau et le volume de la maille élémentaires.
2. L’étude des propriétés électroniques et optiques.

III.2 Paramètres de calcul

Les composé SrTiO_3 cristallisent dans la structure pérovskite dont le groupe de symétrie spatiale est $\text{Pm}3\text{m}$, avec la configuration atomique suivantes :

- Sr au center de la maille : $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
- Ti aux sommets de la maille : $(0, 0, 0)$
- O aux centres des faces : $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ $(0, \frac{1}{2}, 0)$ $(0, 0, \frac{1}{2})$

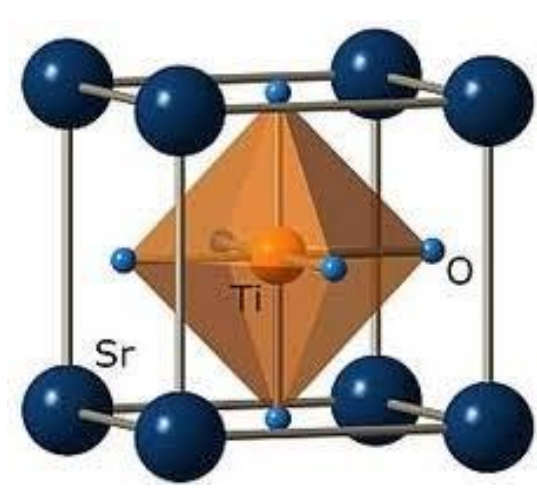


Figure (III.1) : la structure cristalline du composé SrTiO_3

La Configurations électroniques du compose SrTiO₃

- Sr : [Kr] 5s²
- Ti : [Ar] 4s²3d
- O : [He] 2s²2p⁴

III.3 Détails de calcul

Dans ce travail, nous avons effectué des calculs de premier principe basés sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k ^[1]. Les atomes sont représentés par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre des approximations suivantes :

- L’approximation du gradient généralisé GGA.
- L’approximation de mBJ.

Dans la méthode FP-LAPW, l'espace est divisé en deux régions : les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (dites sphères muffin-tin) de rayons R_{MT} et la région interstitielle située entre les sphères. Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés d’une part en combinaison d’harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères muffin-tin pour une valeur maximale, en série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure (cut-off) RmtKmax = 9(R_{MT} est le plus petit rayon des sphères muffin-tin et Kmax représente le plus grand vecteur d’onde dans l’extension des ondes planes d’écrivant la région interstitielle).

Les densités de charges et le potentiel sont développés en série de Fourier dans les sites interstitiels, avec un paramètre de coupure des ondes planes $G_{max}=12$. La densité d’état et les propriétés optiques de composé ABO₃ (A=Sr, Ti, O₃) nécessite un grand nombre de K_{points} . Dans notre travail, ce nombre égale à 10000 points.

Les rayons des sphères Muffin-Tin R_{MT} ont été choisis de telle façon qu’il n’y aura aucun recouvrement des sphères Muffin-Tin. Les valeurs choisis dans nos calculs sont regroupées dans le **tableau (III.1)**.

Tableau (III.1) : Les valeurs de $R_{mt} * K_{points}$, G_{max} , $R_{MT}(Sr)$, $R_{MT}(Ti)$, $R_{MT}(O)$

Le compose	L’approximation	$R_{mt} * K_{max}$	K_{points}	G_{max}	$R_{MT}(sr)$	$R_{MT}(TI)$	$R_{MT}(O)$
SrTiO₃	GGA-mbj	9	1000	12	2.46	1.83	1.65

III.4 Les propriétés électroniques des pérovskites ABO₃ (A=Sr, Ti, O₃)

Dans cette section nous décrivons comment il est possible de calculer quelques propriétés électroniques importantes. Cette importance réside dans le fait qu’elles nous permettent d’analyser et comprendre la nature de ces matériaux pour une exploitation optimale. Ces propriétés comprennent la structure de bande d’énergie, la densité d’état (DOS pour : Density Of States) et la densité de charge électroniques.

III.4.1 Les propriétés structurales du composé SrTiO₃

Le compose SrTiO₃ appartiennent à la famille des perovskites, de formule générale ABO₃, avec A et B appartenant aux groupes des métaux alcalins et métaux alcalino-terreux respectivement. Nos deux composés sont des perovskites cubiques qui cristallisent dans le groupe d’espace Pm3m. Les atomes A occupent les positions 1a de coordinence12, les atomes B les positions 1b de coordinence 6 et les atomes de fluor les positions 3c qui sont les centres des faces (**Figure III.2**).

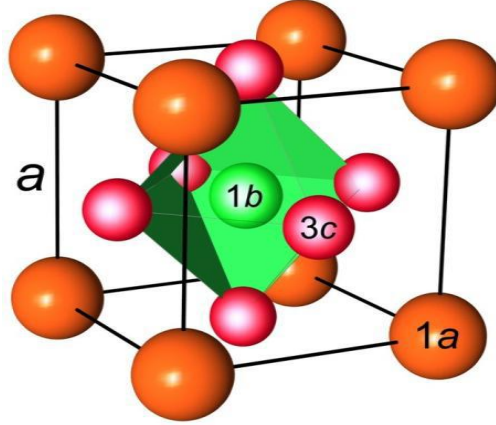


Figure III.2 : Maille cubique d'une structure pérovskite de la forme ABO_3 .

Le calcul des propriétés structurales est la première et la fondamentale étape qu'on doit faire dans tout calcul théorique. Pour plusieurs valeurs du paramètre de maille a_0 (on prend des valeurs de a_0 voisines de la valeur expérimentale). Le paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B et sa dérivé B' sont les paramètres structuraux déduits de la courbe obtenue à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan ^[2] qui décrit la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille unitaire sous la forme suivante :

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

Où E_0 , V_0 , B_0 et B' sont respectivement : l'énergie à l'équilibre, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée. Le module de compressibilité est donné par :

$$B_0 = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (\text{III.2})$$

Où

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_s \quad (\text{III.3})$$

P:la pression pour un volume V .

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.4})$$

Le volume à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E(V)$.

Tableau III-2 : Propriétés structurales et élastiques de la pérovskite cubique SrTiO₃. *a* :constante du réseau ; *B*₀ : module de compression ; *B*₀’ : dérivée par rapport à la pression du module de compression.

SrTiO ₃	Nos résultats (FP-LAPW- GGA)	Autres résultats théoriques	Résultats expérimentaux
a (Å)	3.94	3.94 [3]	3.905 [4, 5]
<i>V</i> ₀	413		
<i>B</i> ₀ (GPa)	172	170 [3, 6]	175 [7] 178.8 [8] 4.31 [8]
E	-8915.610		
<i>B</i> ’Tapez une	4.53		4.31 [8]

Notre valeur calculée de la constante du réseau de SrTiO₃ est égale à 3.94 Å (cf. tab III.2). Elle est en bon accord avec les valeurs expérimentales et théoriques (3.905 Å).

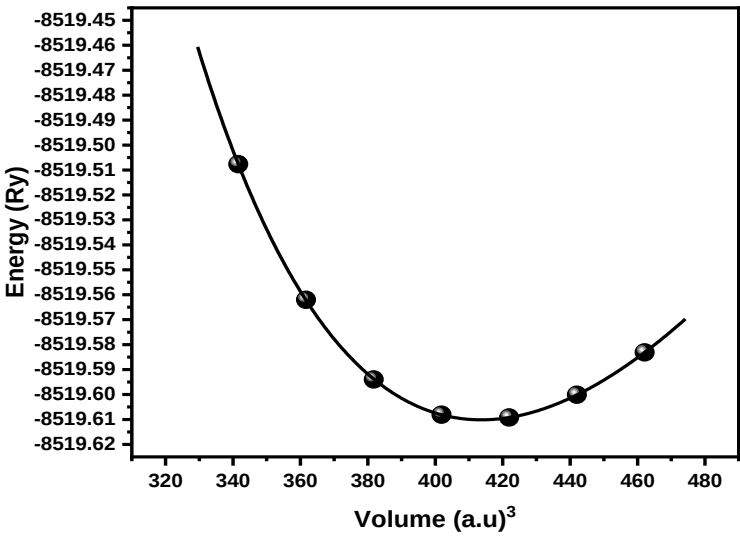


Figure (III.3) : Variation de l’énergie totale en fonction du volume pour SrTiO₃.

D’après la variation de l’énergie totale en fonction de volume on constate que l’énergie minimale est égale -8511 9.61(Ry) et le volume (420 (a.u)³). A partir de cette figure on trouve le paramètre de réseau.

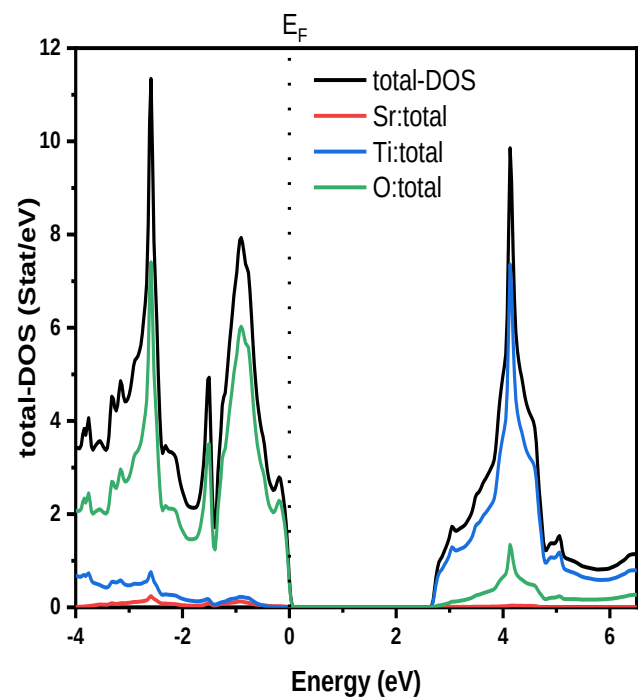
III.5 Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques nous permet d’utilisant le concept de description de la structure électronique qui rende compte de la différence de la nature de liaison que ce soit physique ou chimique qui se forment entre les différents éléments qui entrant dans la composition de matériaux pour une exploitation optimal. Ces propriétés comprennent la structure de bande d’énergie, la densité d’état d’états partielle et totale (PDOS et TDOS).

III.5.1. La densité d’états électronique

Pour obtenir une compréhension plus approfondie de la structure de bande électronique sur tout la zone de Brillouin il est nécessaire de déterminer La densité d’états électronique (DOS) qui définir la distribution générale des états électronique de matériaux en fonction de l’unité de l’énergie pour connaître la nature et les états responsables des liaisons chimiques entre les atomes d’un cristal (taux d’occupation pour chaque état et transfert des charge entre les orbitales

atomique), le type d’hybridation et leur influence sur ses propriétés physique. Nous avant utilisée l’approximation GGA et pour le but de calculé les densités d’états électronique partielles (PDOS) pour les différents éléments qui le composent en projetant la densité sur des harmoniques sphériques de type s, p, d, f ainsi que la densité d’état totale (TDOS). Les résultats ces derniers ont illustré dans la **figure III.4** dû composer semi-conducteur SrTiO₃.

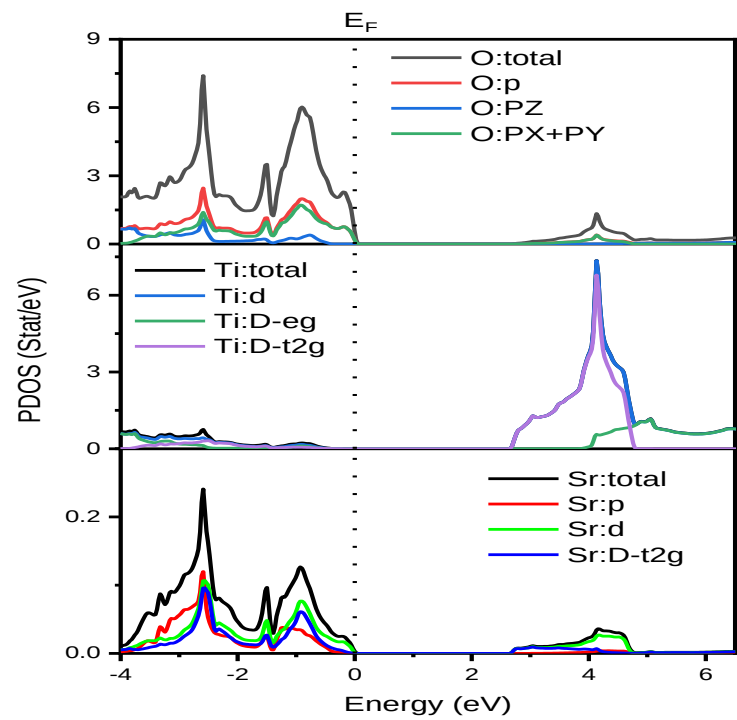


(a)

Figure (III.4): La densité d’états électroniques total du compose SrTiO3 calculée par GGA-mBJ

A partir la figure :

On remarque que la contribution de l’atome d’oxygéné est dominant dans le compose dans la bande valence par contre de bande de conduction est dominé par les orbitales de Sr.



(b)

Figure (III.4) :La densité d’états électroniques partiels du compose SrTiO3 calculée par GGA-mBJ

a : La densité d’états électroniques totale , b: La densité d’états partiels du compose SrTiO3 calculée par GGA-mBJ .

- ✓ Pour l’atome O Nous remarquons que la bande de valence contient deux régions énergétiques distinctes séparées

- ✓ La partie 1 entre (-4 eV et -2 eV) est dominé par la contribution de l’orbitale p, pz et px+py de l’atome O.

La partie 2 (-2 eV et E_F), on remarque une contribution forte de l’orbitale p, pz et px+py de l’atome O. Par contre dans la bande de conduction contient une seule région entre (2.3 et 6 eV) est dominé par la contribution de l’orbitale px+py de l’atome O.

Pour l’atome Ti

- ✓ Nous remarquons que la bande de valence contient une seule région énergétique.
- ✓ La partie entre (-4 eV et E_F) est dominé par la contribution de l’orbitale d, D-eg de l’atome Ti.
- ✓ La bande de conduction contient une seule région entre (2.3 et 6 eV) est dominé par la contribution de l’orbitale D-t2g et D-eg

Pour l’atome Sr

Nous remarquons que la bande de valence contient deux régions énergétiques distinctes séparées.

- ✓ La partie 1 : entre (-4 eV et -2 eV) est dominé par la contribution de l’orbitale p, d de l’atome Sr
- ✓ La partie 2 : (-2 eV et E_F), on remarque une contribution forte de l’orbitale d, p de l’atome Sr.
- ✓ b) La densité d’états électroniques total du compose SrTiO3 calculée par GGA-mBJ
- ✓ A partir de la figure :
- ✓ La partie 1 : band de valence on Remarque une contribution forte de l’atome O par rapport les d’autres atomes Ti, Sr
- ✓ La partie 2 : bande de conduction Remarque une contribution forte de l’atome Ti par rapport les d’autres atomes O, Sr.

III.5.2. La structure de bande d'énergie

L'occupation énergétique des électrons dans un cristal ne pouvaient occuper que certains niveaux. Chaque, deux électrons appariés forment une bande d'énergie. Les niveaux de plus basse énergie (les énergies sont négatives) correspondent à des électrons fortement lies aux atomes dans le cristal, ces niveaux s'appellent aussi niveau de cœur, pour déplacer ces électrons, les arracher à l'atome, il faudra leur fournir une énergie suffisamment.

Nous avons calculé la structure de bande de matériau pérovskites ABO₃ (A= Sr, Ti, O₃) le long des axes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin en utilisé les approches suivants GGA et mBJ.

On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. On distingue deux types de gap :

- Gap direct : le minimum de la bande de conduction possède le même vecteur k que le maximum de la bande de valence.
- Gap indirect : le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont en des points différents de l'espace réciproque.

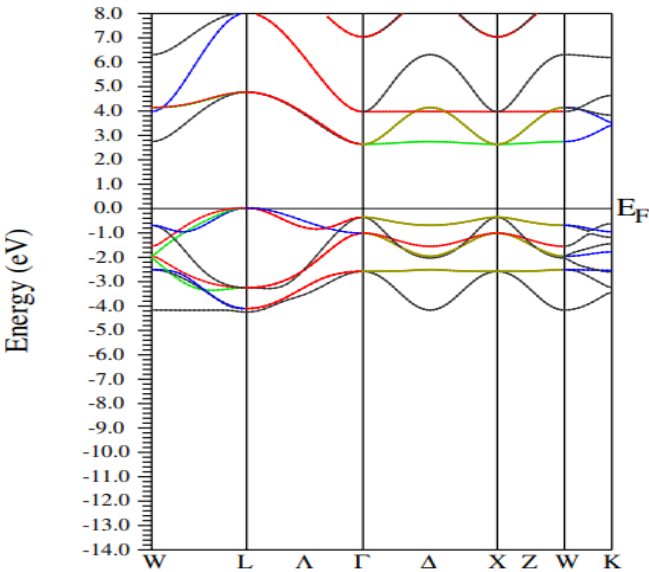


Figure (III.5) : Structure de bande du composé SrTiO₃

Commenté [cs1]:

- Travers ce courbe nous pouvons remarquer que le composé SrTiO3 possède : Un gap indirect c’est dire que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouve alignés dans l’espace de vecteur (k) dans le point (L-Γ).
- Nous remarquons aussi à travers les courbes précédentes que le composé a une propriété semi-conductrice.

Tableau III.3: les valeurs de gap d’énergie pour le compose SrTiO3 par l’approximation GGA-mBJ

L’approximation	Nos Calculs	Résulta théorique	Résulta expérimentale
GGA	1.936eV	1.81[9] ,1.83[10]	3.2 [11], 3.25[12] 3.29 [13]
MBj	2,717eV	1.9[9,10]	

III.6. Propriétés optiques

III.6.1 Introduction

Plusieurs domaines dans lesquels la lumière réagit avec la matière sont évidemment d’intérêt pratique. L’étude des propriétés optiques des solides (absorption, fonction diélectrique, l’indice de réfraction, la conductivité optique) a été prouvée la compréhension de la structure électronique et atomique des matériaux ^[14].

III.6.2 La Fonction diélectrique

L’ensemble des effets intrinsèques correspondants aux processus d’interaction lumière matière est contenu dans la fonction diélectrique noté $\epsilon_1(\omega)$, qui peut être décomposée en partie réelle $\epsilon_2(\omega)$ ^[15] à souvent :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i \epsilon_2(\omega) \quad (III.5)$$

La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique s’écrit sous la forme ^[16] :

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\epsilon_0} \sum_{K,v,c} |\langle \psi_K^c | \vec{u} . \vec{r} | \Psi_K^v \rangle|^2 \delta(E_K^c - E_K^v - \hbar\omega) \quad (III.6)$$

Ou’ e est la charge de l’électron et ω est la fréquence des photons incidents, Ω est le volume du cristal et $\vec{r}$ est le vecteur de position, $\vec{u}$ est le vecteur unitaire définissant la polarisation de l’onde électromagnétique incidente, ψ_K^c et ψ_K^v sont les fonctions d’onde de la bande de conduction (**CB**) et de la bande de valence (**VB**), respectivement . La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique est calculée à partir de la partie imaginaire en utilisant la transformation de Kra mers-Kronig ^[17-18]

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \text{P} \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (III.7)$$

Ou’ **P** implique la valeur principale de l’intégrale.

On a tracé la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique dans la **Figure (III.6)** on présente la partie réelle de la fonction diélectrique dont. La quantité mesurable la plus importante de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$, est sa valeur limite par rapport à la fréquence zéro $\epsilon_1(0)$, qui est la constante diélectrique statique, qui dépend fortement de la valeur du gap, il est inversement à de gap (Eg) .

La partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ augmente jusqu’à une valeur maximum (environ eV). Après cela, il décroît progressivement et devient négative dans d’autre intervalle d’énergie (supérieure eV) ceci montre que dans cette région d’énergie, les ondes électromagnétique incidentes sont principalement dispersées par ce composé dans zones d’énergie ^[15]. (Voir **la figure** III.6). 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.

La partie imaginaire traduit l’absorption du matériau pendant l’interaction avec l’onde électromagnétique, c’est-à-dire l’étendue de l’interaction du matériau avec les ondes électromagnétiques à différente fréquence. Autrement dit, la réactivité de notre oxyde avec la lumière à différente longueurs d’ondes. Donc, les spectres optiques principaux dus à la transition des bondes de valence maximales aux bandes de conduction minimales nécessitent la connaissance de la fonction diélectrique imaginaire $\epsilon_2(\omega)$.

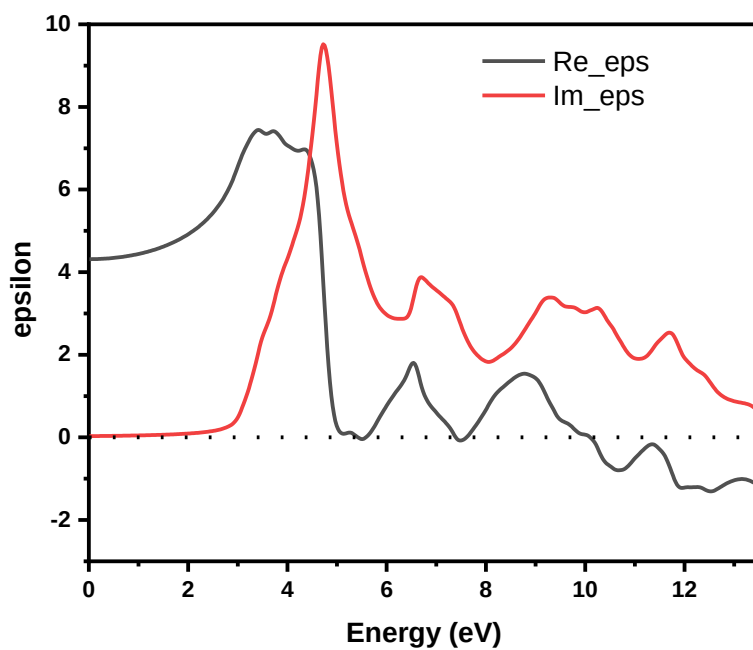


Figure (III.6) : Fonction diélectrique de la partie réelle et la partie imaginaire ϵ_1 et ϵ_2 .

➤ **La partie imaginaire ϵ_2**

Nous constatons que l'absorption commence à énergies 2.5 eV (**Figure (III.6)**). Par identification avec la structure de bande, cette énergie correspond gap optiques indirecte ($L_v \rightarrow \Gamma_c$), Le maximum de l'absorption est situé à 4.5 eV.

➤ **La partie réelle ϵ_1**

La partie réelle de la fonction diélectrique s'annule à l'énergies 5.7 eV. Le pic principal est suivi par une structure oscillante autour de zéro puis le spectre devient négatif, un minimum suivi par une lente progression vers zéro.

III.6.3. L'indice de réfraction

L'indice de réfraction d'un matériau est habituellement rencontré sous sa forme réelle.

Néanmoins, on peut le rencontrer sous sa forme complexe.

$$\mathbf{N}(\omega) = \mathbf{n}(\omega) + i\mathbf{k}(\omega) \quad (\text{III.8})$$

Avec N : l'indice de réfraction complexe.

n : l'indice de réfraction réel.

K : le coefficient d'extinction du matériau.

L'indice de réfraction caractérise la vitesse de propagation d'une radiation monochromatique dans le matériau et est directement relié à la valeur du diélectrique du matériau.

Le coefficient d'extinction d'un matériau, est une mesure qui caractérise la capacité du matériau à absorber une onde électromagnétique à une longueur d'onde particulière. Les grandeur $n(\omega)$ et $k(\omega)$ sont définies par les relations suivantes :

$$\mathbf{n}(\omega) = \left[\frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2}}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.9})$$

$$\mathbf{k}(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2}}{2} - \frac{\epsilon_1(\omega)}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.10})$$

Pour les faibles fréquences ($\omega \sim 0$) la relation 4.3 devient :

$$\mathbf{n}(0) = \sqrt{\epsilon_1}(0) \quad (\text{III.11})$$

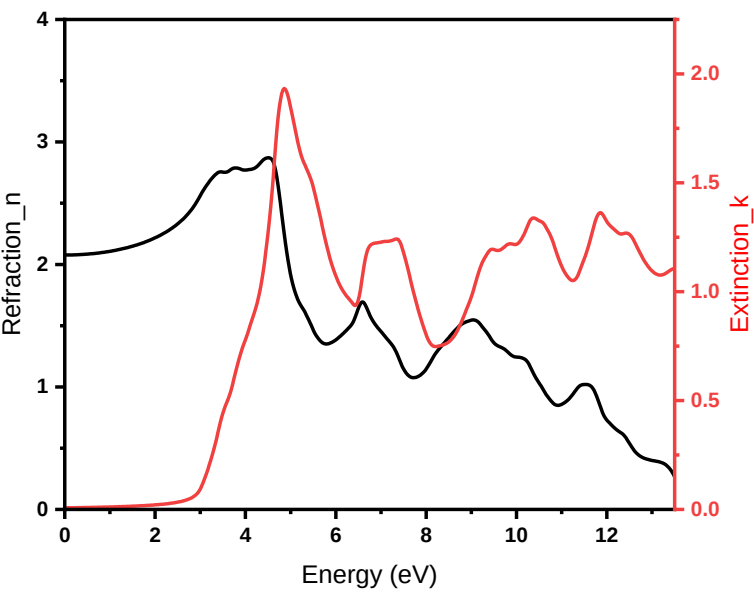


Figure (III.7) : L’indice de réfraction pour compose SrTiO₃

En se basant sur la structure électronique, la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ est directement liée aux transferts d’électrons dans la structure de bande de SrTiO3. La courbe de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ contient six pics dans la gamme d’énergie de 0 à 13.6 eV.

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique montre scinqes structures importantes qui sont étiquetés A(4.5 eV), B(7.2 eV), C(10.2 eV), D(11.7 eV).

III.6.4. La Conductivité optique

La conductivité optique $\sigma(\omega)$ relie le champ électrique oscillant $E(\omega)$ à la densité du courant $j(\omega)$ de la manière suivante^[17] :

$$j(\omega) = E(\omega)\sigma(\omega) \tag{III.11}$$

Il a une relation directe avec la partie imaginaire de la fonction diélectrique, et sa partie réelle peut être calculée par la relation suivante :

$$\sigma(\omega) = -\frac{\omega}{4\pi} \varepsilon''(\omega) \tag{III.12}$$

Nous avons représenté les allures des conductivités optiques par la **figures** III.7. Les calculs Sont faits par l. Dans la gamme d’énergie allant de 0 à 13.6 eV.

Les spectres de la conductivité présentent des pics importants dus à la fréquence de plasmon qui détermine le nombre des électrons traversant la bande de valence vers la bande de conduction.

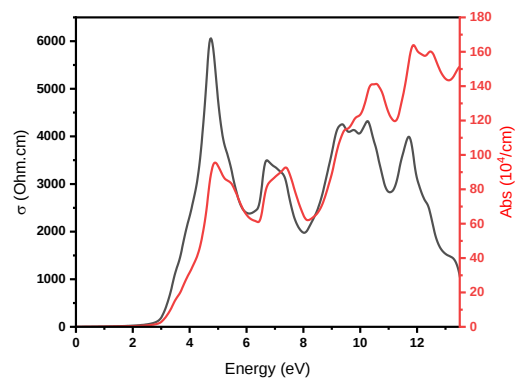


Figure (III.8) : La conductivité optique et l’absorption de composé SrTiO₃

III.6.5. Le coefficient d’absorption $\alpha(\omega)$

Le coefficient d’absorption inter bandes $\alpha(\omega)$ caractérise la partie d’énergie absorbée dans une unité de longueur de solide.

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \tag{III.14}$$

Les spectres d’absorption est montré dans la figure III.9 Le seuil d’absorption commence à : 2.3 eV pour SrTiO₃

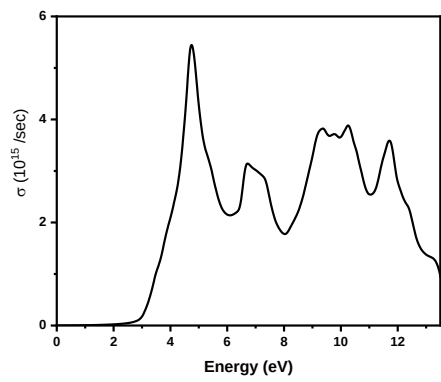


Figure III.9 : Le Coefficient d’absorption de compos SrTiO₃.

Cet intervalle est lie à des longueurs d’onde de (226 nm $\Rightarrow$ 80 nm). Donc l’absorptions est localise principalement pour notre composé dans l’ultra-violet et par conséquent il est dispositif puissant dans l’exploitation comme capteur.

Conclusion

En résumé nous avons étudiés les propriétés structurales, électroniques et optiques de la perovskite SrTiO_3 dans les structures cubiques et à l’aide de la méthode ab initio en utilisant la méthode du FP-LAPW. La structure de bande calculée et le spectre de densité suggèrent le caractère semi-conducteur du matériau considère, les valeurs de ces derniers, sont en bon accord avec les résultats disponible dans la littérature. La structure de la phase cubique a une bande d’énergie interdite indirecte. La fonction diélectrique et quelques constantes optiques telles que le coefficient d’absorption, l’indice de réfraction, la Conductivité optique et la fonction diélectrique sont étudiées dans l’intervalle de 0 à 13.6 eV.

Référence

[1] S. Piskunov, E. Heifets, R.I. Eglitis, and G. Borstel, Comput. Mater. Sci. **29**, 165 (2004).

[2] F. D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **30**, 244 (1944).

[3] A. Ohkubo, A. Ohmoto, J. Nishimura, T. Makino, Y. Segawa, and M. Kawasaki, Appl. Surf. Sci. **52**, 2488 (2006).

[4] Y. Deng, Y.L. Du, M.S. Zhang, J.H. Han, and Z. Yin, Solid State Commun. **135**, 221 (2005).

[5] A.A. Knizhnik, I.M. Iskandarova, A.A. Bagatur’yants, B.V. Potapkin, L.R.C. Fonseca, and A. Korkin, Phys. Rev. B **72**, 235329 (2005).

[6] M. Fischer, 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) pp. 125-130.

[7] G.J. Fischer, Z. Wang, and S.-I. Karato, Phys. Chem. Minerals **20**, 97 (1993).

[8] I.R. Shein and A.L. Ivanovskii, Physics Letters A **371**, 155 (2007) ; I.R. Shein, V.L. Kozhevnikov, and A.L. Ivanovskii, Solid State Sciences **10**, 217 (2008) ; V.V. Bannikov, I.R. Shein, V.L. Kozhevnikov, and A.L. Ivanovskii, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **320**, 936 (2008).

[9] B. Ghebouli, M.A. Ghebouli, T. Chihi, M. Fatmi, S. Boucetta, and M. Reffas, Solid State Commun. **149**, 2244 (2009).

[10] J.W. Liu, G. Chen, Z.H. Li, and Z.G. Zhang, J. Solid State Chemistry **179**, 3704 (2006).

[11] K. van Benthem, C. Elsässer, and R.H. French, J. Appl. Phys. **90**, 6156 (2001).

[12] A. Dejneka, M. Tyunina, J. Narkilahti, J. Levoska, D. Chvostova, L. Jastrabik, and V.A. Trepakov, Physics of the Solid State **52**, 2082 (2010).

[13] A. Dejneka, M. Tyunina, J. Narkilahti, J. Levoska, D. Chvostova, L. Jastrabik, and V.A. Trepakov, Physics of the Solid State **52**, 2082 (2010).

[14] S. Adachi, *J.Appl. Phys.* 61(1987)4869.

[15] L.Zuppiroli, and M-N.Bussile(2009).traité de la lumière,PPUR presses polytechniques.

[16]M.Segal,P.J.Lindan,et al.(2002), First-principales sumulation ;ideas, illustrations and the CASTEP code «’journal of physics ;Condensed Matter 14(11) ;2717

[17] H.kramers, (1927), ‘ AtticConger,Intern.fisici, Como,’Como3 ;545.

[18] J. Patterson, J.D, and B.C.Bailey (2007). Solid, Stat physics ; introduction to the theory, Partie 10 Optical Propeties of Solids, Springer Science & Business Media.

[19] J.M. Khoshman, P.Jakkala ,D.C.Ingram, M.E.Kordesch : J .NonCryst. Solids 31v(2016) 440.

Conclusion générale

Dans le présent travail les calculs des propriétés structurales , électroniques et optiques de la perovskite de SrTiO_3 dans les structures cubiques ont été effectué en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total **FP-LAPW** dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT) et en utilisant deux approximation à savoir l’approximation du gradient généralisé (GGA) et l’approximation de modification Beck- Johnson (TB-mBJ) pour le but de déterminer le potentiel d’échange et de corrélation qui sont implémentée dans le code de calcul **Wien2k**.

Nous avons effectué un calcul self-consistent de l’énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire. Le paramètre du réseau (a), le module de compressibilité (B) et sa dérivée (B') sont déterminés après l’ajustement de l’énergie totale E.

Notre étude a permis de fournir une description détaillée des propriétés structurales, électroniques et optiques telles que : la structure de bande, la densité d’état totale, partielle et propriétés et optiques de ces composés comme les partie réelle et imaginaire de fonction diélectrique, de indices de réfraction, le coefficient d'absorption sont également calculés. La bande interdite directe et l'absorption dans l’intervalle 0-13.6e

Résumé

Nous avons étudié dans ce travail une étude théorique sur matériaux perovskite en utilisant la méthode des ondes planes Augmentées linéarisées potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémenté dans le code wien2k, pour déterminer les propriétés structurales, électroniques et optiques du composé SrTiO_3 . Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par différents approximations (GGA-mBJ). Cette étude nous a permis de comprendre les propriétés électroniques et optiques, les résultats obtenus sont en accord avec douter résultats théorique et expérimentaux.

الملخص

قمنا في هذا العمل بإنجاز دراسة نظرية للمركبات البيروفسكية بالاعتماد على طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW في اطار نظرية تابعة الكثافة المنجزة في برنامج wien2k لتعيين الخواص البنيوية والالكترونية والضوئية للمركب SrTiO_3 . وتم معالجة الكمون التبادل والترابط باستعمال مختلف التقريبات (GGA-Mbj) وبينت النتائج المحصل عليها ان هذه الدراسة مكنتنا من فهم خصائص الكترونية والضوئية هذه النتائج المتحصل عليها في توافق مع نتائج تجريبية ونظرية المسبقة.

Abstract

We have studied in this work a theoretical study on perovskite materials using the Linearized Total Potential Augmented Plane Wave (FP-LAPW) method based on Density Functional Theory (DFT), implemented in the wien2k code, to determine the structural, electronic and optical properties of the SrTiO_3 compound. The exchange and correlation potential is treated by different approximations (GGA-mBJ). This study has allowed us to understand the electronic and optical properties, the results obtained are in agreement with doubtful theoretical and experimental results.