

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Abdelhamid Ben Badis - Mostaganem
Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique



Rapport de Stage

Présenté en vue d'obtenir le diplôme de MASTER

SPECIALITE : Physique des matériaux

Elaboré par

EL KETROUSSI Mohammed El amine

*Étude des propriétés optiques et piézoélectriques du Pérovskite
 $CaTiO_3$*

Soutenu le : 19/06/2018

Devant le jury composé de :

Mr A.Boukra	MCA Université de Mostaganem	président
M ^{me} H.Hentit	MCA Université de Mostaganem	examinatrice
Mr H.ABBASSA	MCB Université de Mostaganem	encadreur

Année universitaire
2017 - 2018

DEDICACES

Je dédie ce travail :

A ma mère Hasnia et mon père Mustapha

*A ma femme Sennia et mes enfants : Mustapha, Ali
et Alae*

A mes sœurs : Samira et Nabila

A mon frère Boualem

A toute la famille EL KETROUSSI

*A tous mes amis : Rachid, Abdelkhalek,
BenDheiba, Hadj, Bouabdellah, Mohamed, Hafid*

A tout le personnel du Technicum Ben Guella

Touati et à mes collègues professeurs

A tous mes amis de la promotion de master physique

Remerciements

J'exprime toute ma reconnaissance et mes remerciements particuliers à mon encadreur *Mr H. ABBASSA*, qui m'a permis de réaliser ce travail, pour son suivi permanent, et ses conseils. Sans oublier de remercier infiniment *Mr S. MESKINE* pour ses aides et conseils. Ainsi qu'à tous les membres du laboratoire de recherche **ECP3M** (*Pr A. BOUKORTT*, *Mr A. LABDELLI*,...) pour leurs conseils et leurs précieuses aides. Un grand merci à toute ma famille pour leur encouragement constant et leur soutien moral et leur sacrifice et patience tout au long de mes études.

Sans oublier tous les professeurs du parcours Master physique qui m'ont permis d'acquérir les connaissances nécessaires pour arriver à ce résultat.

Liste des figures

Figure N°	Titre de la figure	Page
Figure I.1	<i>Représentation de l'effet direct et inverse</i>	6
Figure I.2	<i>Quelques matériaux piézoélectriques</i>	6
Figure I.3	<i>Représentation de l'effet piézoélectrique</i>	8
Figure I.4	<i>Organigramme des classes cristallines</i>	9
Figure I.5	<i>Définition des directions dans un milieu piézoélectrique</i>	11
Figure I.6	<i>Environnement des cations A et B</i>	14
Figure I.7	<i>Charpente tridimensionnelle de la structure</i>	14
Figure I.8	<i>Représentations de la structure Pérovskite dans sa phase cubique</i>	15
Figure I.9	<i>Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre</i>	17
Figure I.10	<i>Différentes structure pérovskite en fonction du facteur de tolérance t</i>	18
Figure II.1	Diagramme du cycle self-consistent dans le calcul de la théorie de la fonctionnelle de densité	30
Figure II.2	Organigramme des programmes dans le code WIEN2k	34
Figure III.1	Cellule unitaire orthorhombique pérovskite ABO_3 , <i>Pbnm</i>	39
Figure III.2	L'optimisation des rapports b/a et c/a	41
Figure III.3	L'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume	42
Figure III.4	La structure de bande pour le $CaTiO_3$	44
Figure III.5	La densité d'état totale et partielle du composé $CaTiO_3$	45
Figure III.6	La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du composé $CaTiO_3$	48
Figure III.7	L'indice de réfraction du composé $CaTiO_3$	49
Figure III.8	Le coefficient d'absorption du composé $CaTiO_3$	50
Figure III.9	La réflectivité du composé $CaTiO_3$	51

Liste des tableaux

Tableau N°	Titre du tableau	Page
<i>Tableau I.1</i>	<i>Équations de la piézoélectricité</i>	9
<i>Tableau I.2</i>	<i>Présentations de différents modes de vibrations possibles pour un matériau piézoélectrique</i>	13
<i>Tableau III.1</i>	Les valeurs des R_{MT} pour différents atomes	38
<i>Tableau III.2</i>	Positions atomiques dans le pérovskite $CaTiO_3$ orthorhombiques	39
<i>Tableau III.3</i>	Paramètre de maille a, b, c (Å), position atomique u, v, t, w, x, y, z , module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' du $CaTiO_3$.	43

Sommaire

Introduction Générale	1
------------------------------------	---

Chapitre I

Piézoélectricité et structure pérovskite

I.1 Introduction.....	3
I.2 Historique.....	4
I.2.1 Travaux précurseurs	4
I.2.2 Découverte de l'effet piézoélectrique.....	4
I.3 Définition.....	5
I.4 Découverte des oxydes ferroélectriques.....	7
I.5 Piézoélectricité et symétries de la structure cristalline.....	7
I.6 Equations piézoélectriques	9
I.6.1 Coefficients piézoélectriques	10
I.6.2 Coefficient de couplage électromécanique	11
I.7 Structure Pérovskite	14
I.7.1 Généralités	14
I.7.2 Conditions de stabilité de la structure pérovskite	16
a. Facteur de tolérance et l'iconicité de la liaison anion-cation	16
b. Électronégativité	17
I.7.3 Distorsions de la structure pérovskite idéale	17
I.7.4 Matériaux piézoélectriques de structure pérovskite avec et sans plomb	18
I.7.4.1 La famille des titano-zirconates de plomb $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ (PZT)	18
I.7.4.2 Les matériaux piézoélectriques sans plomb.....	19
I.8 Propriétés optiques et électroniques	19
References Bibliographiques.....	20

Chapitre II

Fondements théoriques

II.1 Introduction	22
II.2 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	22
II.2.1 Résolution de L'équation de Schrödinger et la fonction d'onde	22

II.2.1.1	Approximation de Born-Oppenheimer	23
II.2.1.2	Approximation de Hartree (électrons libres).....	24
II.2.1.3	Approximation de Hartree-Fock	24
II.2.2	Théorie de la Fonctionnelle de Densité(DFT).....	25
II.2.2.1	Premier théorème de Hohenberg-Koh	25
II.2.2.2	Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn.....	26
II.2.2.3	L'Approximation de la Densité Locale (LDA)	26
II.2.2.4	L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	27
II.2.2.5	Equations de Kohn-Sham pour une particule.....	28
II.2.2.6	La procédure de calcul dans la DFT	29
II.2.2.7	Succès de la DFT.....	30
II.2.3	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées	31
II.2.4	Amélioration de la méthode FP-LAPW.....	32
II.2.5	Le code Wien2k	32
	Références Bibliographique	35

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1	Introduction.....	37
III.2	Détail de calcul	37
III.3	Les propriétés structurales.....	38
III.4	Propriétés électroniques	44
III.4.1	Structure de bande	44
III.4.2	La densité d'états (D.O.S)	44
III.5	Propriétés optiques	46
III.5.1	La fonction diélectrique	46
III.5.2	L'indice de réfraction	48
III.5.3	Le Coefficient d'Absorption.....	50
III.5.4	La réflectivité.....	51
III.6	Propriétés piézoélectriques	51
	Conclusion Générale	53
	Références Bibliographique.....	54

Introduction

Au vu de ses succès dans la description et la prédiction des propriétés des matériaux, la modélisation physique par simulation numérique joue un rôle de plus en plus prépondérant dans de nombreux domaines, allant de la physique du solide à la chimie moléculaire. L'arrivée sur le marché de processeurs de plus en plus puissants a permis l'implémentation de méthodes de calcul complexes, permettant ainsi de rendre compte toujours plus précisément des résultats expérimentaux.

Parmi les théories qui ont grandement fait avancer la physique du solide, on peut citer la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui vise à rendre compte de l'état fondamental d'un système, et dont l'application numérique a été rendue possible par Hohenberg, Kohn et Sham dans les années 60 et 70.

Nous nous intéressant dans cette étude à la famille des matériaux de type pérovskites, puisque les différentes études effectuées depuis les années cinquante jusqu'à nos jours sur ces matériaux, démontrent la richesse de cette famille, elle est aussi à l'origine de nombreuses applications technologiques.

La famille des pérovskites ABO_3 présente une variété de propriétés : « piézoélectricité, pyroélectricité, ferroélectricité, optique non linéaire, supraconductivité, magnéto-résistance géante, transition métal-isolant... » et forment une classe de matériaux de grande valeur technologique dans de nombreux domaines d'application: sonars piézoélectriques, capteurs ultrasoniques, dispositifs piézoélectriques de surveillance et de sécurité, médecine, technologie de puissance, mémoire non volatiles, mémoires à accès aléatoire (DRAM).....L'utilisation des oxydes pérovskites dans les applications technologiques s'accompagne naturellement d'un intérêt sans cesse renouvelé pour approfondir la connaissance des propriétés de cette famille de matériaux.

Ainsi l'effet polluant des composés titano-zirconates de plomb $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ (PZT) qui constituent les matériaux de référence concernant les propriétés piézoélectriques et qui sont largement utilisés de nos jours, a relancé la recherche de nouveaux matériaux piézoélectriques de substitution dans le but de préserver l'environnement à cause des conséquences dévastatrices de l'utilisation des composés à base de plomb.

Le but de ce mémoire est l'étude des propriétés optiques et piézoélectriques du Pérovskite CaTiO_3 bien connu comme l'un des matériaux de base pour les céramiques ferroélectrique, et étudier la contribution à la détermination des propriétés structurales, électroniques, optiques et piézoélectriques du composé CaTiO_3 en utilisant des calculs ab-initio.

Notre étude est basée sur les résultats du calcul, dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k.

Le plan de ce mémoire est organisé comme suite :

Après une introduction générale, le premier chapitre traite la description de l'effets piézoélectrique, avec une introduction aux structure pérovskite. Le deuxième chapitre comprend les fondements théoriques et introduction aux méthodes de calculs utilisées. Le troisième chapitre est consacré aux résultats obtenus et à leurs interprétations. Pour valoriser les résultats obtenus on les a comparés avec d'autres travaux antérieurs. On termine cette étude par une conclusion générale en montrant les travaux en perspective pour la suite de ce thème.

Chapitre I

Piézoélectricité et structure pérovskite

I.1. Introduction :

Les matériaux piézoélectriques ne cessent de susciter un intérêt croissant, cela est dû à leur large domaine d'applications dans la vie quotidienne, l'intérêt pour l'étude de nouveaux matériaux piézoélectriques sans plomb a été relancé par la recherche de substituts aux matériaux utilisés qui sont essentiellement les Titanate-Zirconate de Plomb (PZT) et qui représentent une grande source de pollution.

Les matériaux ferroélectriques possèdent une polarisation électrique naturelle et permanente en raison d'une structure où les barycentres des charges négatives et positives ne coïncident pas dans la maille élémentaire (par exemple le titanate de baryum BaTiO_3). Dans les cristaux, les dipôles électriques ainsi constitués sont tous orientés dans la même direction à l'intérieur de domaines ferroélectriques séparés de leurs voisins par des parois. En l'absence de champ électrique extérieur, les directions de polarisation de ces domaines sont aléatoires et la polarisation résultante est nulle. Sous champ, les domaines dont l'orientation dipolaire est proche de celle du champ imposé s'étendent aux dépens de leurs voisins par migration des parois. Comme ils possèdent des constantes diélectriques très élevées, ces matériaux ferroélectriques sont fréquemment utilisés dans les condensateurs, en dépit de leur facteur de perte élevé dû à une importante hystérésis de polarisation.

Dans les matériaux piézoélectriques, comme le quartz, ce sont les déformations élastiques de la maille cristalline sous contrainte qui provoquent la polarisation électrique par décalage des barycentres des charges positives et négatives. Inversement, l'application d'un champ électrique provoque une polarisation induite qui s'accompagne d'une déformation élastique du cristal. Ces particularités permettent d'utiliser les cristaux piézoélectriques soit comme capteurs électriques de pression, soit comme actionneurs électromécaniques. On peut, en particulier, en faire des émetteurs ou des récepteurs d'ondes ultrasonores entre 0,5 MHz et 5 GHz [1].

Dans ce chapitre nous allons présenter une synthèse assez générale dans laquelle nous exposerons quelques notions de base sur l'effet piézoélectrique et la définition de la structure pérovskite, et leurs applications dans les différents domaines.

I.2. Historique :

I.2.1. Travaux précurseurs :

Au milieu du XVIII^e siècle, *Carl von Linné* et *Franz Aepinus* avaient étudié l'effet pyroélectrique, par lequel un changement de température entraîne une variation de la polarisation électrique d'un cristal. Le cristal type présentant cet effet est alors la tourmaline : en chauffant un cristal de tourmaline, on fait apparaître sur ses deux faces de l'électricité. La nature de l'électricité est différente sur une face et sur l'autre, *vitreuse* et *résineuse* selon les termes de l'époque (on parlerait aujourd'hui de charges positives et négatives).

En 1817, l'abbé *René Just Haiiy*, qui a étudié en détail la pyroélectricité dans différents minéraux, décrit la découverte de ce qu'il appelle alors « l'électricité de pression » sur le spath d'Islande : en comprimant un cristal entre les doigts, il est possible de faire apparaître de l'électricité sur les faces du cristal. *Antoine Becquerel* poursuit l'étude du phénomène, il identifie plusieurs autres minéraux présentant cette propriété et montrera à l'aide d'une balance de Coulomb que l'électricité ainsi produite est dans une certaine gamme environ proportionnelle à la pression exercée [2,3].

Contrairement à la pyroélectricité, *Haiiy* observe que c'est le même type d'électricité qui est produite sur les deux faces du cristal. Cela suffit à dire que le phénomène découvert par *Haiiy* n'est pas de la piézoélectricité. Le spath d'Islande n'est d'ailleurs pas piézoélectrique [4]. Quand ils publieront leurs travaux sur le quartz, les *Curie* se démarqueront des travaux de *Haiiy*, attribuant l'électricité de pression à un effet de surface.

L'électricité de pression de *Haiiy* aura été pendant une cinquantaine d'années une propriété parmi d'autres permettant de classer les minéraux [5]. Mais le caractère incertain et difficilement reproductible de cet effet le fera tomber dans l'oubli avec la découverte de la piézoélectricité. Au début du XX^e siècle, les manuels de minéralogie ne feront plus mention de l'électricité de pression de *Haiiy*.

I.2.2. Découverte de l'effet piézoélectrique :

La première démonstration de l'effet piézoélectrique direct est due à *Pierre* et *Jacques Curie* en 1880 [6]. À cette époque, les deux frères, âgés respectivement de 21 et 25 ans, sont tous deux préparateurs à la faculté des sciences de Paris. Combinant leurs connaissances de la

pyroélectricité et de la structure cristalline, ils prédisent et vérifièrent l'existence de la piézoélectricité sur des cristaux de quartz, de tourmaline, de topaze, de sucre et de sel de Rochelle. L'existence de l'effet inverse sera prédite l'année suivante par *Gabriel Lippmann* sur la base de calculs thermodynamiques et immédiatement vérifiée par les *Curie* [7]. C'est également en 1881 que *Wilhelm Hankel* suggère l'utilisation du terme *piézoélectricité* du grec « piezin » **signifiant *presser, appuyer*** [8].

La piézoélectricité resta une curiosité de laboratoire pendant une trentaine d'années ; elle donna surtout lieu à des travaux théoriques sur les structures cristallines présentant cette propriété. Ces travaux aboutirent en 1910 à la publication par *Woldemar Voigt* du *Lehrbuch der Kristallphysik* qui donne les vingt classes cristallines piézoélectriques, et définit rigoureusement les constantes piézoélectriques dans le formalisme de l'analyse tensorielle.

D'un point de vue pratique, la piézoélectricité ne fut utilisée que pour réaliser quelques instruments de laboratoire. Les frères *Curie* feront construire dès 1885, un instrument de laboratoire utilisant ses propriétés : la *balance à quartz piézoélectrique*. *Pierre* et *Marie Curie* l'utiliseront en 1900, pour mesurer la radioactivité des sels d'uranium, le radium et le polonium.

Le succès de ces projets suscita un grand intérêt pour la piézoélectricité, relança les recherches et conduisit à travers les années qui suivirent au développement de nouveaux dispositifs pour une large palette d'applications dans la vie quotidienne, l'industrie et la recherche. L'amélioration du phonographe ou le développement du réflectomètre et du transducteur acoustique, largement utilisé pour les mesures de dureté ou de viscosité, en sont des exemples.

Pendant cette période, les principaux matériaux utilisés sont le quartz, le sel de Seignette et le dihydrogène phosphate de potassium KH_2PO_4 . Or, s'ils peuvent être utilisés, ces matériaux présentent toutefois des inconvénients qui limitent à la fois les applications possibles et l'élaboration de théories de la piézoélectricité.

I.3. Définition :

La piézoélectricité (du grec *πιέζειν*, *piézein* presser, appuyer) est la propriété que possèdent certains corps de se polariser électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique et réciproquement de se déformer lorsqu'on leur applique un champ électrique. Les deux effets sont indissociables. Le premier est appelé effet piézoélectrique *direct* ; le second

effet piézoélectrique *inverse*. Cette propriété trouve un très grand nombre d'applications dans l'industrie et la vie quotidienne. Une application parmi les plus familières est l'allume-gaz. Dans un allume-gaz, la pression exercée produit une tension électrique qui se décharge brutalement sous forme d'étincelles : c'est une application de l'effet direct. De manière plus générale, l'effet direct peut être mis à profit dans la réalisation de capteurs (capteur de pression...) tandis que l'effet inverse permet de réaliser des actionneurs de précision (injecteurs à commande piézoélectrique en automobile, nano manipulateur...)

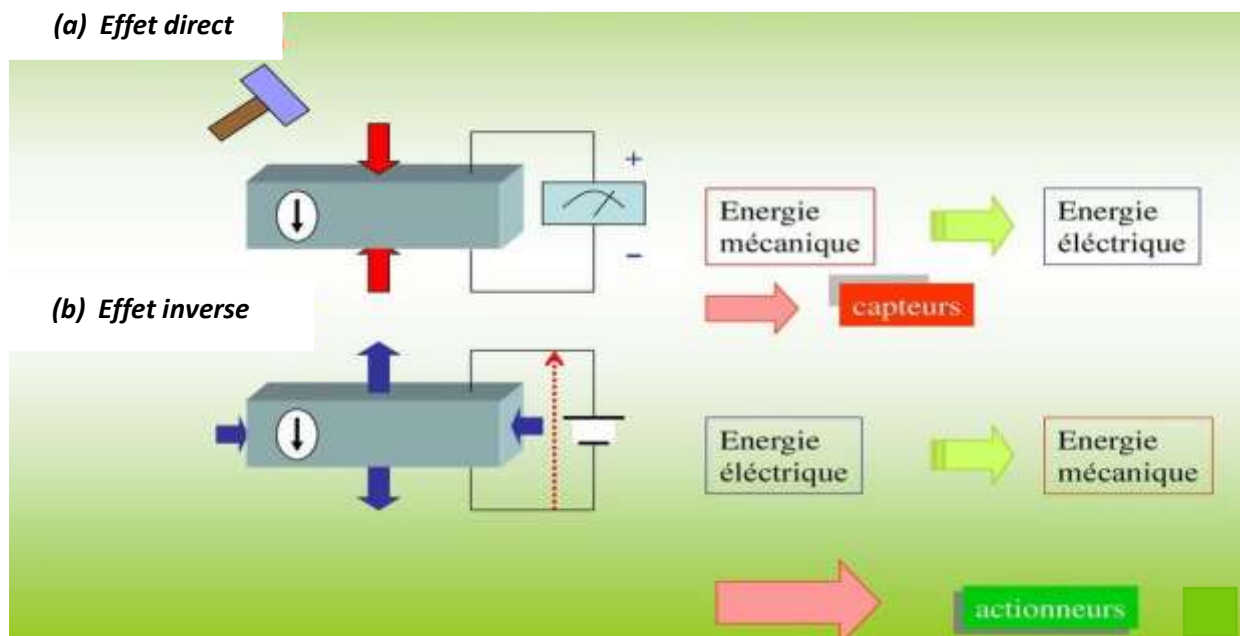


Figure I.1 : Représentation de l'effet direct et inverse

Les matériaux piézoélectriques sont très nombreux. Le plus connu est sans doute le quartz, toujours utilisé aujourd'hui dans les montres pour créer des impulsions d'horloge. Mais ce sont des céramiques synthétiques, les PZT qui sont le plus largement utilisées aujourd'hui dans l'industrie.

Le QUARTZ	La TOPAZE	La TOURMALITE	La BERLINITE
			

Figure I.2 : quelques matériaux piézoélectriques

I.4. Découverte des oxydes ferroélectriques :

Au cours de la Seconde Guerre mondiale, la recherche de matériaux diélectriques plus performants amena différents groupes de recherche au Japon, aux États-Unis et en Russie à découvrir les propriétés piézoélectriques de céramiques de synthèse composées d'oxydes à structure pérovskite : le titanate de baryum (BaTiO_3) puis un peu plus tard les titano-zirconate de plomb ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, abrégé en PZT). La mise au point de ces matériaux représente une étape décisive dans le développement des dispositifs piézoélectriques. En effet, leurs propriétés sont globalement bien meilleures ; ils ont des coefficients piézoélectriques de l'ordre de 100 fois supérieurs à ceux des cristaux naturels. Mais surtout, il est possible avec ces céramiques synthétiques de jouer sur différents paramètres de synthèse et ainsi d'ajuster les propriétés du matériau pour une application précise. En particulier, le dopage par divers ions métalliques permet de modifier considérablement leur constante diélectrique, leur dureté, leur usinabilité, etc.

D'un point de vue théorique, ces matériaux constituent également les premiers ferroélectriques simples qui vont permettre d'élaborer et valider les modèles microscopiques.

Un nouveau saut a été effectué au début des années 1980 avec la synthèse des cristaux de composition $(1-x)$ de PZN-xPT puis après, dans les années 80, furent publiées par Kuwata et al. [9] et les céramiques de type $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)$ référencé à PMN ont été découvertes et étudiées à la fin des années 1950 par Smolenski et al. [10]. L'addition de PT dans la structure du PMN augmente la température de Curie et le caractère ferroélectrique donc entraîne l'apparition de propriétés piézoélectriques [11]. Ces monocristaux de PZN-PT et PMN-PT présentent les coefficients piézoélectriques les plus élevés connus à ce jour.

Aujourd'hui, les recherches sur les matériaux piézoélectriques portent notamment sur la compréhension précise de ces propriétés exceptionnelles, leur optimisation, ainsi que sur le développement de matériaux sans plomb ou de matériaux utilisables dans une plus large gamme de températures. L'optimisation de ces matériaux est aussi un enjeu clé pour la recherche.

I.5. Piézoélectricité et symétries de la structure cristalline :

L'existence de la piézoélectricité dans un cristal est liée aux symétries de la structure cristalline. En particulier, un cristal ne peut pas être piézoélectrique si sa structure possède un centre de symétrie (structure dite Centro symétrique).

A l'échelle de la maille cristalline, la piézoélectricité se manifeste par une polarisation de la maille, résultante de la séparation du centre de gravité des charges négatives et positives.

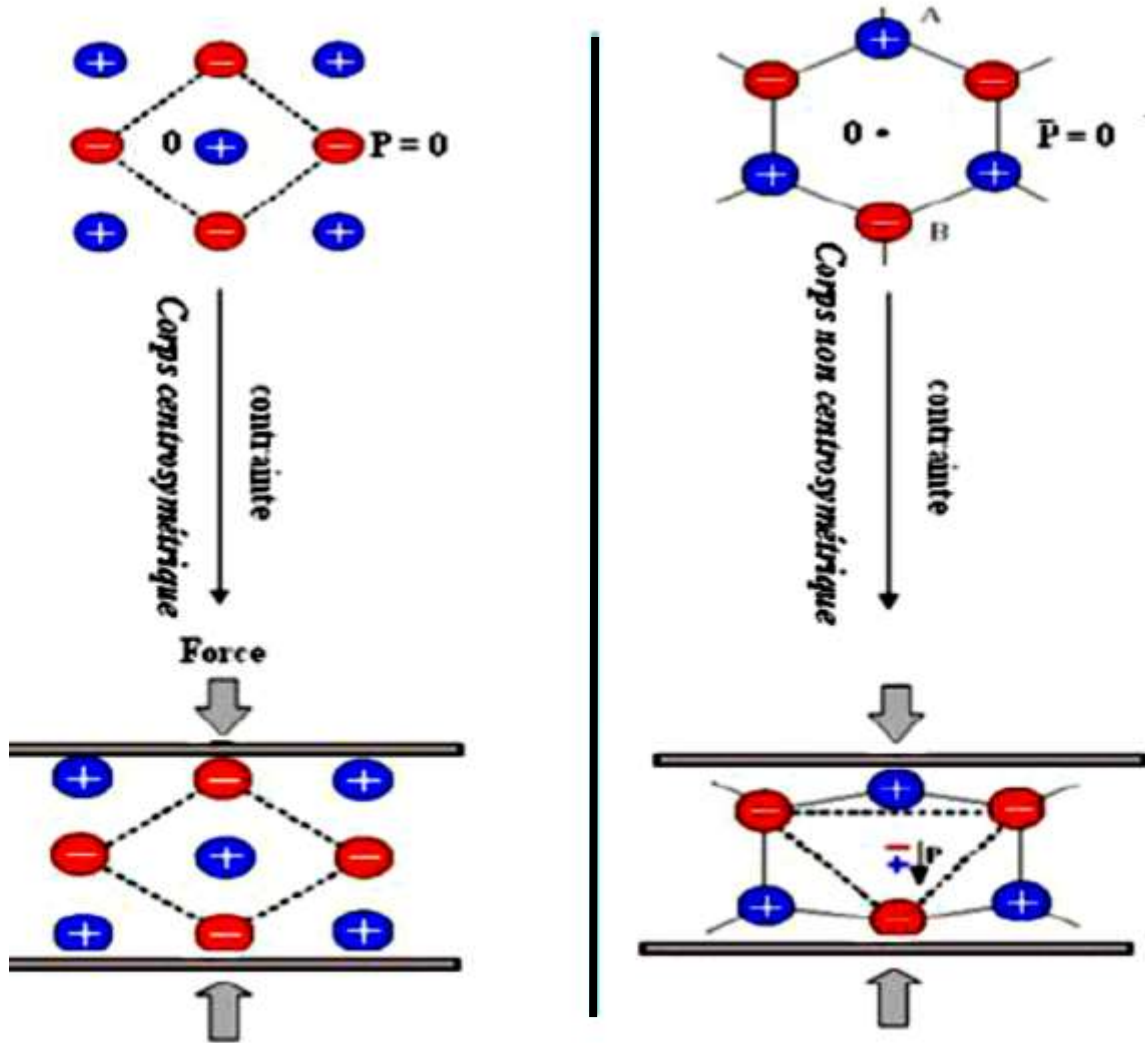


Figure I.3 : Représentation de l'effet piézoélectrique

De manière générale, on classe les cristaux suivant leurs symétries en 230 groupes d'espace regroupés en 32 classes cristallines. Il existe 21 classes non Centrosymétriques, dont 20 sont piézoélectriques. Parmi ces classes piézoélectriques, 10 possèdent une polarisation électrique spontanée et sont dites polaires. Leur polarisation spontanée varie avec la température, ces cristaux sont donc pyroélectriques. Parmi les cristaux pyroélectriques enfin, certains sont dits ferroélectriques et se caractérisent par le fait qu'il est possible de renverser leur polarisation électrique permanente en appliquant un fort champ électrique dans le sens opposé.

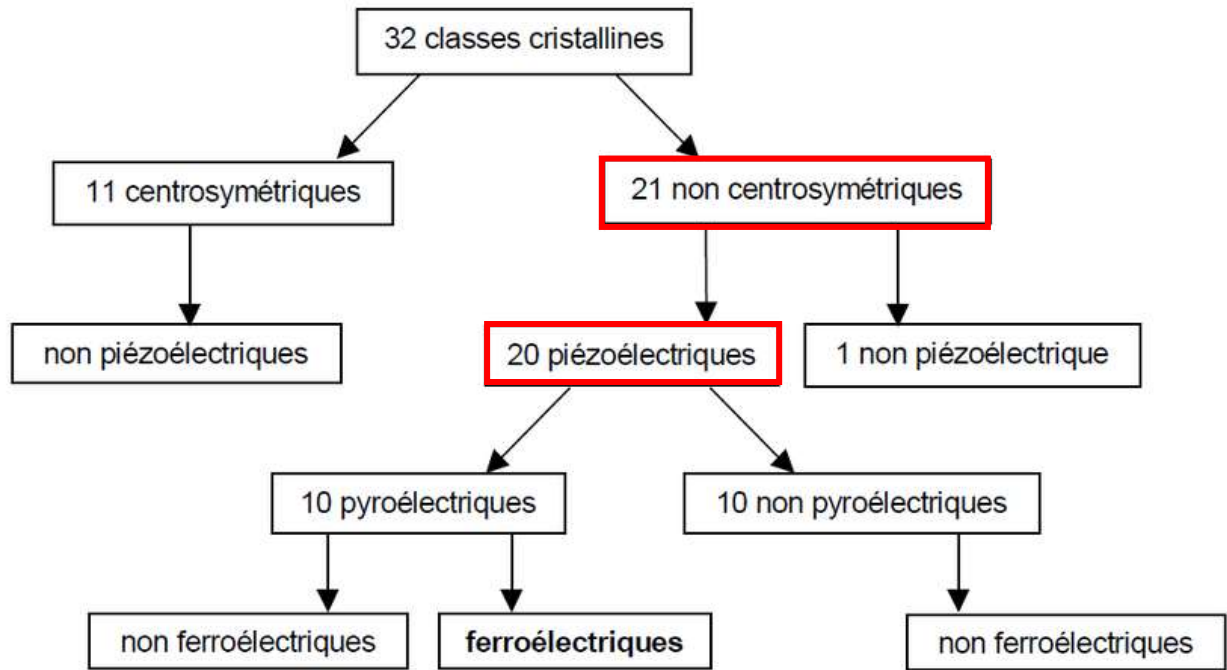


Figure I.4 : Organigramme des classes cristallines

I.6. Equations piézoélectriques :

La piézoélectricité est le résultat d'un couplage entre l'énergie électrique et l'énergie mécanique d'un matériau. Lorsque l'effet pyroélectrique est négligeable, les équations piézoélectriques relient une variable mécanique (déformation S ou contrainte T) et une variable électrique (induction électrique D ou champ électrique E). Ainsi nous obtenons un système linéaire de huit équations tensorielles [12] (Tableau I.2).

Tableau I.1 : Équations de la piézoélectricité

Variables Indépendantes	Grandeurs électriques	Grandeurs mécaniques
E, T	$D = d T + \varepsilon^T E$	$S = s^E T + d^t E$
D, T	$E = \beta^T D - gT$	$S = s^D T + g^t D$
E, S	$D = e^S E + eS$	$T = c^E S - e^t E$
D, S	$E = \beta^S D - hS$	$T = c^D S - h^t D$

Avec :

[]^t Est la transposée de la matrice [].

() X Indique que la grandeur est considérée à X constant ou nul

D (C/m²) : Déplacement électrique ou induction.

E (V/m) : Champ électrique

T(N/m²) : Contrainte mécanique

S (m/m) : Déformation relative

s (m²/N) : Compliance ou susceptibilité élastique

c (N/m²) : Raideur ou constante élastique

ε (F/m) : Permittivité électrique

β (m/F) : Constante d'imperméabilité diélectrique

d (C/N ou m/V) : Constante piézoélectrique (constante de charge) qui traduit la proportionnalité entre la charge et la contrainte à champ constant ou nul.

e (C/m² ou N/V.m) : Constante piézoélectrique qui traduit la proportionnalité entre la charge et la déformation à champ constant ou nul.

g (V.m/N ou m²/C) : Coefficient piézoélectrique qui traduit la proportionnalité entre la contrainte et le champ résultant à induction constante ou nulle.

h (V/m ou N/C) : Coefficient piézoélectrique qui traduit la proportionnalité entre la déformation et le champ résultant à induction constante ou nulle.

I.6.1. Coefficients piézoélectriques :

On dénombre quatre modules piézoélectriques différents formant une matrice de 3 lignes et de 6 colonnes (tenseur d'ordre 3) et traduisant le couplage entre les grandeurs électriques et les grandeurs mécaniques, à partir des équations précédentes, nous pouvons déterminer les relations entre les coefficients piézoélectriques [13].

$$d_{mi} = \varepsilon_{nm}^T g_{ni} = e_{mj} s_{ji}^E$$

$$g_{mi} = \beta_{nm}^T d_{ni} = h_{mj} s_{ji}^D$$

$$h_{mi} = \beta_{nm}^T \theta_{ni} = g_{mj} c_{ji}^D$$

Avec m, n = 1 à 3 et i, j = 1

Des considérations de symétrie du milieu cristallin permettent de réduire le nombre des coefficients (11, 12, 13,14). Ainsi pour une céramique polarisée suivant l'axe 3, la matrice des coefficients piézoélectriques d (identique pour d , e , g et h) s'écrit :

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Comme l'indique la figure (I.4), les indices 1, 2, 3 correspondent respectivement aux plans YOZ, XOZ et XOY et les indices 4, 5,6 aux directions tangentielles à ces mêmes plans.

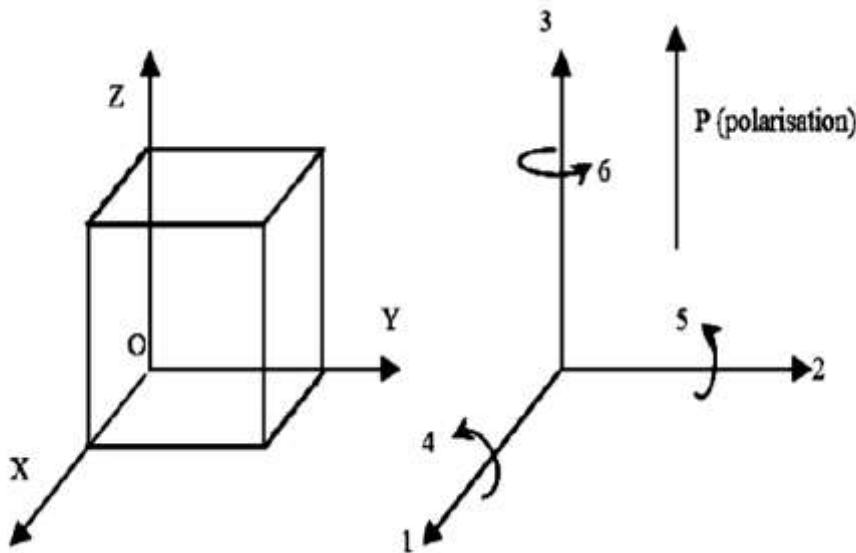


Figure I.5 : Définition des directions dans un milieu piézoélectrique

I.6.2. Coefficient de couplage électromécanique :

Tout matériau piézoélectrique possède un coefficient de couplage électromécanique qui traduit sa capacité à transformer une grandeur électrique en une grandeur mécanique et vice versa. Ce paramètre tient compte à la fois des propriétés élastiques, diélectriques et piézoélectriques du matériau. Le coefficient de couplage électromécanique défini selon les normes standards I.R.E [14] s'écrit de la manière suivante :

$$K = \frac{U_m}{\sqrt{U_E \cdot U_D}} \quad (I - 1)$$

Où U_m est l'énergie mutuelle d'interactions élasto-diélectrique, U_E l'énergie élastique et U_D l'énergie diélectrique. Ce coefficient de couplage dit "statique" découle de l'étude

thermodynamique du système considéré comme linéaire en négligeant les effets thermiques et magnétiques. Il peut être également formulé comme suit :

$$Q = \frac{\text{énergie électrique transformer en énergie mécanique}}{\text{énergie électrique fournie}} \quad (\text{I - 2})$$

Ou :

$$Q = \frac{\text{énergie mécanique transformer en énergie électrique}}{\text{énergie mécanique fournie}} \quad (\text{I - 3})$$

Le coefficient de couplage électromécanique dépend de la direction du champ électrique appliqué et de la forme de l'échantillon car les modes de vibration changent d'une configuration ou géométrie à une autre. Le tableau (1.3) présenté ci-dessous regroupe différents modes de vibration possibles pour un matériau piézoélectrique. Il existe ainsi plusieurs coefficients de couplage électromécanique :

- k_{33} pour le mode longitudinal i.e. pour la vibration des pièces épaisses suivant la direction de polarisation d'un cylindre ou d'un barreau.

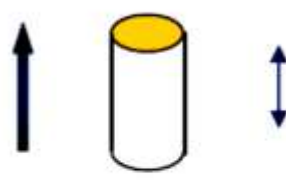
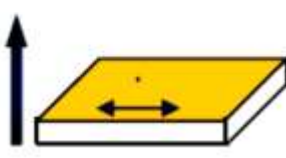
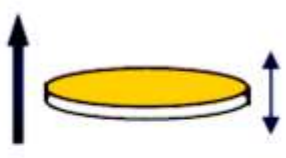


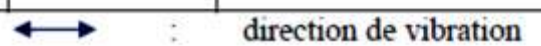
- k_{31} pour le mode transversal, le matériau vibre transversalement i.e. perpendiculairement à la direction de la polarisation.

- k_t pour la vibration des pièces minces suivant l'épaisseur selon la direction de polarisation.

- k_p pour le mode radial ou vibration de disque mince suivant le rayon.

Ces coefficients dépendent de la direction du champ électrique appliqué E et de la polarisation P.

Tableau I.2 : Présentations de différents modes de vibrations possibles pour un matériau piézoélectrique [15,16]. ϕ est le diamètre, t : l'épaisseur, L : la longueur, l : la largeur et h : la hauteur. Les modes de couplage sont définis par deux indices : le premier correspond à la direction du champ électrique et le second à celle de la déformation

Mode de vibration	Forme de l'échantillon	Conditions	Coefficient du couplage
Longitudinal		$\phi < h/2,5$	$k_{33} = \frac{d_{33}}{\sqrt{\epsilon_{33}^T s_{33}^E}}$
Transversal		$t, l < L/5$	$k_{31} = \frac{d_{31}}{\sqrt{s_{11}^E \epsilon_{33}^T}}$
épaisseur		$\frac{\phi}{t} > 10$	$k_t = \frac{e_{33}}{\sqrt{\epsilon_{33}^S c_{33}^D}}$
radial		$\frac{\phi}{t} > 10$	$k_p = k_{31} \sqrt{\frac{2}{1 + \frac{s_{12}^E}{s_{11}^E}}}$
			

I.7. Structure Pérovskite :

I.7.1. Généralités :

Le mot pérovskite est le nom minéral du titanate de calcium (CaTiO_3) mais de nombreux matériaux de formule générale ABO_3 , avec A et B deux éléments atomiques, cristallisent dans une structure de type pérovskite. Cette structure est constituée d'un réseau d'octaèdres BO_6 reliés entre eux par les sommets. La phase prototype idéale correspondant à la structure de plus haute symétrie est Centro symétrique, de symétrie cubique et de groupe ponctuel Pm-3m .

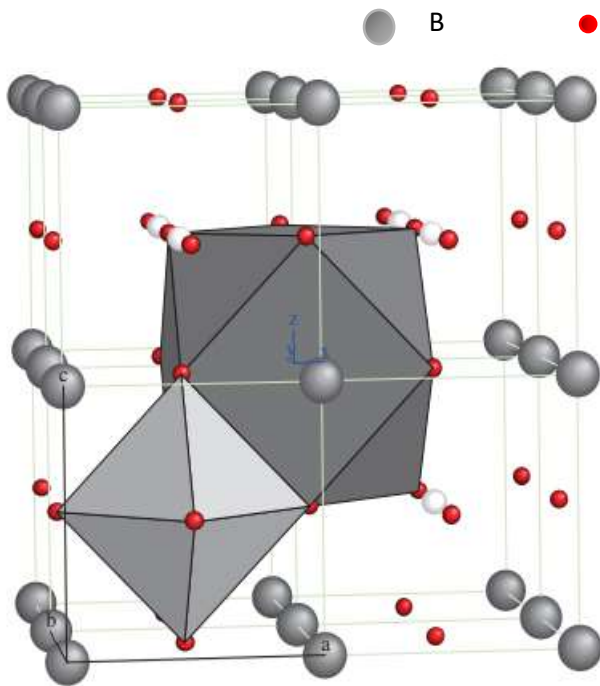


Figure I.6 : Environnement des cations A et B

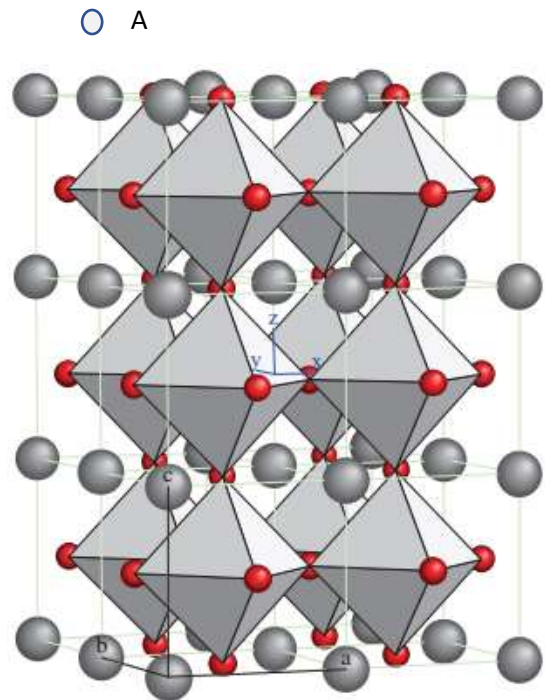


Figure I.7 : Charpente tridimensionnelle de la structure

La pérovskite CaTiO_3 existe à l'état nature est associée à plusieurs minéraux tels que : chlorite, talc, serpentine et mellilite. Elle présente un aspect métallique dont la couleur peut être noire, brune ou brun-rouge mais elle peut parfois être légèrement transparente. Elle a une densité de 4,0 et une dureté de 5,5 sur l'échelle de *Mohs* [17]. Les premières pérovskites synthétisées ont été produites par Goldschmidt (1926) de l'Université d'Oslo (Norvège) [18], ce qui a conduit à l'emploi du terme pérovskite comme une description d'une classe de composés qui partagent la même formule générale que CaTiO_3 .

Mais les matériaux pérovskites peuvent présenter une grande variété de symétries, s'éloignant de la structure idéale à cause de distorsion, rotation et déformation des mailles élémentaires ou décalage des ions A et B par rapport à leurs positions idéales.

La formule chimique générale d'une phase pérovskite est ABO_3 , où la valence des cations A est comprise entre 1 et 2 (Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K, Li...), et / ou la valence des cations B est comprise entre 3 et 5 (Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, Nb...). La structure pérovskite idéale présente une maille cubique simple de groupe d'espace Pm-3m. Les atomes A occupent les sommets du cube, l'atome B le centre et les atomes d'oxygène O les centres des faces. Lorsque l'on considère l'origine en site B, les atomes A occupent le centre du cube, les atomes B les sommets et les atomes d'oxygènes le milieu des arêtes du cube (Figure I.7.a et b).

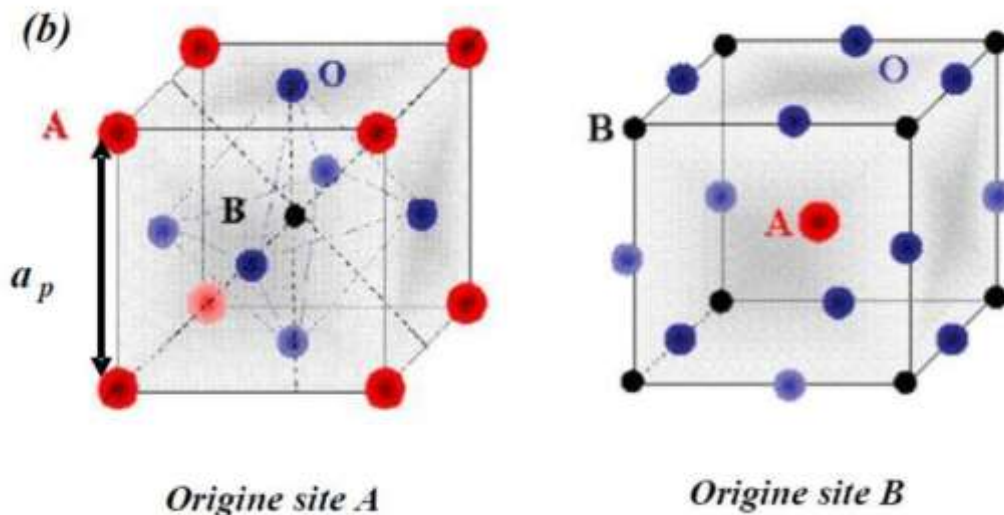


Figure I.8 : Représentations de la structure Pérovskite dans sa phase cubique

Dans la symétrie Pm-3m correspondant à la structure pérovskite idéale, les pérovskites sont non polaires.

Les structures non idéales existent et sont alors polaires, elles correspondent à des symétries plus basses. Leurs mailles présentent de légères déformations de type quadratique, orthorhombique ou rhomboédrique, dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique (la maille peut être distordue et non polaire, ex. : $CaSnO_3$). Ces distorsions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygène avec un décentrage de l'ion B [19,20].

Une classification des pérovskites peut également être proposée en fonction de la nature des sites A et B qui la compose. On peut distinguer deux types de pérovskites :

Les pérovskites simples dont les sites A ou B sont occupés par un seul type d'atome : CaTiO_3 , BaTiO_3 , KNbO_3 , NaTaO_3 , PbTiO_3

Les pérovskites complexes dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes: $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$, $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$, etc.

La répartition des divers cations dans les sites du réseau cationique B dépend de plusieurs facteurs, notamment de leur charge et de leur rayon ionique.

I.7.2. Conditions de stabilité de la structure pérovskite :

La stabilité de la structure pérovskite dépend de deux facteurs :

a) Facteur de tolérance et l'ionicité de la liaison anion-cation :(Facteur de Tolérance de Goldschmidt)

La taille des cations A et B joue un rôle important pour qu'une maille pérovskite soit stable, ainsi que l'existence des distorsions. Une analyse géométrique simple permet de prédire les phénomènes évoqués ci-dessus.

Considérons la maille pérovskite idéale (cubique) présentée dans la figure (I.7), le cation A se trouve au centre de la maille, en coordinence 12 et les cations B sur les sommets. Pour le triangle rectangle isocèle (marqué sur la figure avec des lignes épaisses) la longueur du coté est r_B+r_O et celle de l'hypoténuse r_A+r_O (r est rayon de chaque ion). On peut alors écrire :

$$t = \frac{r_A+r_O}{\sqrt{2} (r_B+r_O)} \quad (\text{I} - 4)$$

Où r_A , r_B et r_O sont les rayons ioniques des atomes A, B et O respectivement.

D'après *Poix* [21], la structure n'est stable que pour $0.8 \leq t \leq 1.08$. Toutefois, la structure pérovskite sera d'autant plus stable que t est proche de 1. ($t = 0,946$ pour le CaTiO_3)

- Pour $t=1$: tous les ions sont en contact, on aura un empilement compact parfait.

- Pour $t>1$: l'ion B peut être mobile dans le réseau.

- Pour $t<1$: l'ion A peut-être mobile dans le réseau.

b) Électronégativité :

Le second critère de stabilité de structure est l'ionicité des liaisons. Le nombre de liaisons ioniques est proportionnel à la différence d'électronégativité entre les cations et les anions. Elle est déterminée par l'électronégativité moyenne :

$$D_E = (\chi_{A-O} + \chi_{B-O})/2 \quad (\text{I - 5})$$

Où χ_{A-O} et χ_{B-O} sont les différences d'électronégativité entre les cations des sites A et B et les oxygènes associés. La structure pérovskite idéale a un caractère ionique prononcé.

I.7.3. 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 , leurs mailles présentent alors de légères déformations de type quadratique, Rhomboédrique et orthorhombique dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique. Ces distorsions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion B, qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin.

Ces directions sont les suivantes (Figure. I.8) :

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

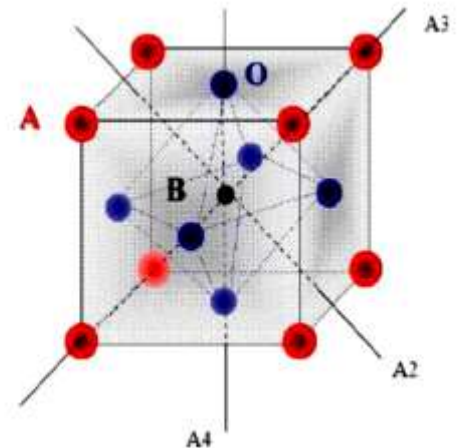


Figure I.9 : Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre

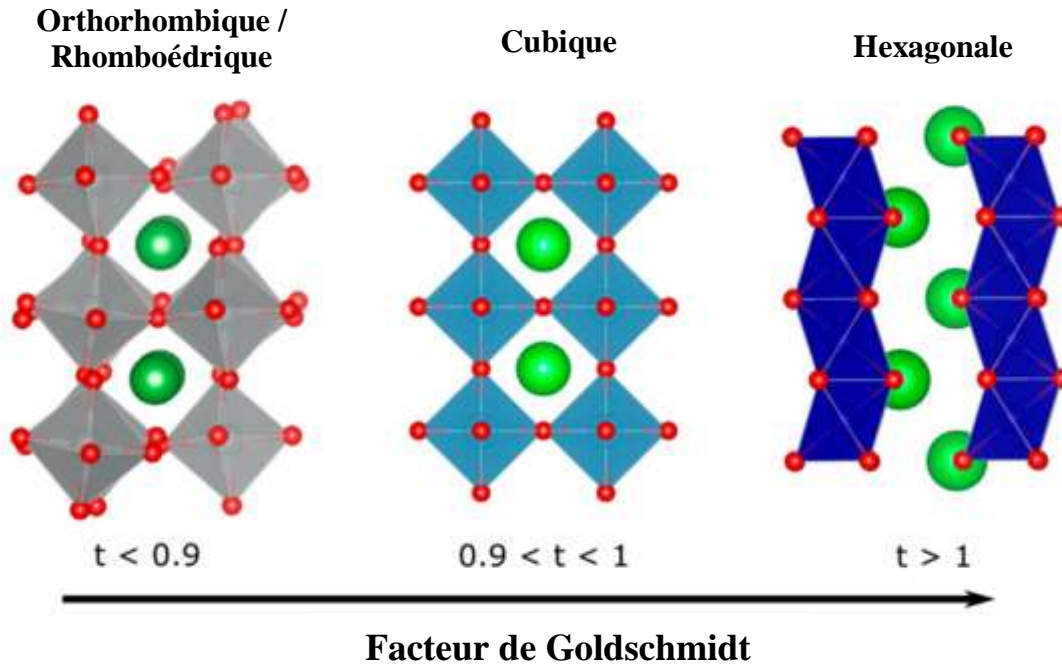


Figure I.10 : Différentes structure pérovskite en fonction du facteur de tolérance t

I.7.4. Matériaux piézoélectriques de structure pérovskite avec et sans plomb :

I.7.4.1. La famille des titano-zirconates de plomb $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT) :

Les solutions solides PZT constituent les matériaux de référence concernant les propriétés piézoélectriques. Ils sont utilisés en tant que capteurs, actionneurs, sonars, MEMS,... etc. Leurs propriétés piézoélectriques exceptionnelles ($d_{33} \approx 400 - 450$ pC/N et $k_{33} \approx 0,70$) ont été largement mises à profit depuis les années 50.

Cette solution solide homogène, est obtenue par technique de synthèse par voie liquide le procédé sol- gel [22], la synthèse hydrothermale [23], ou la Co précipitation [24] à partir du titanate de plomb PbTiO_3 (ferroélectrique, tétragonal, $P4mm$: $a = 3,899$ Å et $c = 4,153$ Å, $T_c = 490$ °C) et du zirconate de plomb PbZrO_3 (anti ferroélectrique, rhomboédrique, $R3m$, $a = 5,886$ Å, $b = 11,749$ Å, $c = 8,248$ Å, $T_c = 230$ °C). Dans ce cas, le site A est occupé par Pb et le site B par Zr et Ti. Initialement établi par Jaffe [25].

(T_c : La **température de Curie** (ou **point de Curie**) d'un matériau ferromagnétique ou ferrimagnétique est la température T_c à laquelle le matériau perd son aimantation permanente. Le matériau devient alors paramagnétique)

I.7.4.2. Les matériaux piézoélectriques sans plomb :

De nos jours, les méfaits liés à la toxicité du plomb, présent dans les composants piézoélectriques, ont poussé certains états à adopter d'autres stratégies à savoir, la recherche de matériaux piézoélectriques sans plomb et sans impact pour la santé humaine et l'environnement. C'est pourquoi, les scientifiques de tous les horizons s'intéressent de nouveau aux matériaux piézoélectriques sans plomb.

D'autres matériaux pérovskites sans plomb sont également étudiés. Parmi eux, le $\text{Ba}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ou BZT présente un comportement relaxeur qui se caractérise par un pic de permittivité très large en fonction de la température, dont la position et l'amplitude dépendent de la fréquence du champ de mesure f . Lorsque f croît, l'amplitude du pic de permittivité diminue, et sa position se trouve décalée vers les hautes températures. En 2006, Michau et al. [26] ont réussi à élaborer du BZT en couche mince et à mettre en évidence le comportement relaxeur du matériau pour des températures inférieures à 200°K. Il s'agit du premier matériau relaxeur sans plomb élaboré en couche minces. Le BZT peut également être associé à du $(\text{Ba},\text{Ca})\text{TiO}_3$, ou BCT, qui est un autre matériau pérovskite sans plomb

I.8. Propriétés électroniques et optiques :

Les propriétés électroniques et optiques d'un matériau sont importantes pour connaître l'utilité de ce matériau en optoélectronique et en dispositif photonique. Ces propriétés fournissent également une information d'aperçu d'un matériau. Quand des photons d'une énergie particulière tombent sur un échantillon, en absorbant l'énergie des photons. Les électrons effectuent des transitions d'une bande (bande de valence) à une autre bande (bande de conduction) ou à l'intérieur d'une bande. En raison de la stabilité thermique élevée et des handicaps étendus de la plupart des pérovskites. Ils ont acquis une énorme importance en optoélectronique, SrThO_3 est un semi-conducteur large bande interdite [27], tandis que RbCaF_3 a un gap de plus de 10 eV [25], ce qui rend ces oxyde et halogénures attrayant pour les applications optoélectroniques. Les approches du premier principe ont réussi à calculer les propriétés optoélectroniques de certaines des matières pérovskites [28, 29, 30] dans un accord raisonnable avec le résultat expérimental.

Bibliographies :

- [1] M. Dupeux, « Aide-mémoire Science des matériaux », sciences sup, 2^e édition (2005).
- [2] Antoine-César Becquerel, « Expériences sur le développement de l'électricité par la pression ; lois de ce développement », Annales de chimie et de physique, vol. XXII, (1823), p.5-34.
- [3] Antoine-César Becquerel, « De quelques phénomènes électriques produits par la pression et le clivage des métaux », Annales de chimie et de physique, vol. XXXVI, (1827), p. 265-271.
- [4] Introduction aux leçons de René Just Haüy dans « Leçons de physique, de chimie et d'histoire naturelle », Paris, Éditions Rue d'Ulm, coll. « L'École normale de l'an III », (2006).
- [5] Christine Blondel, « Haüy et l'électricité : de la démonstration spectacle à la diffusion d'une science newtonienne », (1997), p. 265-282.
- [6] L. Eyraud, « Diélectriques solides anisotropes et ferroélectriques », Paris : Gauthier-Villars, (1967) VIII-183.
- [7] P. Curie, J. Curie, « Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémicèdres à faces inclinées », Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences Paris, Tome 91 (1880) 294 - 295.
- [8] F. Pockels, « Pyro- und piezoelektrizität, Elektrizität und Magnetismus I (Handbuch der Physik vol 4) », Leipzig, Dr A Winkelmann, 1905, p. 766–93.
- [9] KUWATA, J., UCHINO, K., NOMURA, S., « Dielectric and piezoelectric properties of $0.91\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.09\text{PbTiO}_3$ » Jpn. J. Appl. Phys., (1982). Vol.121: n°9, pp. 1298-1302.
- [10] SMOLENSKII, G.A., and AGRONOVSKAIA, A.I., « Dielectric polarization and losses of some complex compounds ». Sov. Phys. – Tech. Phys., (1958). Vol.3: pp.1380-1382 .
- [11] CHOI, S.W., SHROUT, T.R., JANG, S.J., and BHALLA, A.S., « Dielectric and pyroelectric properties in the $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$ system. Ferroelectrics », (1989). Vol.100: pp. 29-38
- [12] M. SAIDI « effets des conditions de synthèse sur les propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques de la composition $[(\text{Na}_{0.535}\text{K}_{0.480})_{0.966}\text{Li}_{0.058}](\text{Nb}_{0.90}\text{Ta}_{0.10})\text{O}_3$ », Université Mouloud Mammeri , Tizi-Ouzou , Thèse (2017).
- [13] F. Micheron, « Ferroélectricité », Techniques de l'ingénieur (1985), article E1870.
- [14] R. Bechmann, & I. E Fair . « IRE Standards on Piezoelectric crystals: determination on the elastic, piezoelectric ».58 IRE 14. S1. Proceeding of the IRE, 1958, Vol. 46 (4), (1958) 764-778.
- [15] XU, Y. « Ferroelectric materials and their applications ». Amsterdam: North-Holland, (1991) 391.
- [16] T. Ikeda, « Fundamentals of piezoelectricity ». New York: Oxford University Press, (1996) 261.
- [17] Wilhelm von Gümbel, *Allgemeine Deutsche Biographie (ADB)*, vol. 22, Leipzig, Duncker & Humblot, , « Mohs, Friedrich. », (1885) 76–79.
- [18] Brian Mason, « Victor Moritz Goldschmidt : father of modern geochemistry», San Antonio, Tex, Geochemical Society, coll. « Special publication » (n° 4)(1992) 184 .
- [19] M. Shimazu, M. Tsukioka, A. Nuki, « Mineralogical Journal », Vol 10, 3 (1980) 143.
- [20] B. C. Frazer, H. R. Danner, R. Pepinsky, « Single-crystal Neutron Analysis of Tetragonal BaTiO_3 », Phys. Rev, Vol 100, (1955) 745-746.

- [21] P. Poix, L. Padel, J.C.Bernier, A.Michel. « *Materials Research Bulletin* », Vol 7, Issue 5, May, (1972) 443-448.
- [22] H. Hirashima, E. Onishi, M. Nakagowa, « *Preparation of PZT powders from metal alkoxides* », J. Non-Cryst. Solids 121 (1990) 404-406.
- [23] T.R.N. Kutty, R. Balachandan, « *Direct preparation of lead zirconate titanate by the hydrothermal method* », Mater. Res. Bull. 19 (1984) 1479-1488.
- [24] K.R.M. Rao, A.V.P. Rao, S. Komarneni, « *Reactive PZT precursor powder by Coprecipitation* », Mater. Lett. 28 (1996) 463-467.
- [25] B. Jaffe, W.R. Cook, and H. Jaffe, « *Piezoelectric Ceramics* », London and New York : Academic Press,(1971).
- [26] D. Michau, A. Simon, M. Maglione, « *Lead-free relaxor thin films of tungsten bronze symmetry* », J. Phys. D: Appl. Phys. 42 07540, (2009).
- [27] M. Shimazu, M. Tsukioka, A. Nuki, Mineralogical Journal, Vol 10, 3 (1980) 143.
- [28] A. N. Belsky. P. Chevallier, E. N. Melchakov, C. Pedrini. P. A. Rod-nyi, and A. N. Vasilev, « *Fast luminescence of undoped PbWO₄ crystal* », Chemical Physics Letters 278, 369-372 (1997).
- [26] Z. Nabi, A. Kellou, S. Mabih, A. Khalfi. and N. Benosman, « *Optoelectronic properties of rutile SnO₂ and orthorhombic SnS and SnSe compounds* » 98, 104415 (2003).
- [29] M. Rabah, B. Abbar, Y. Al-Douri, B. Bouhafs, and B. Sahraoui, " *Calculation of structural, optical and electronic properties of ZnS, ZnSe, MgS, MgSe and their quaternary alloy Mg_{1-x}Zn_xS_ySe_{1-y}*", Materials Science and Engineering B 100, 163-171(2003).
- [30] S.Kumar, T.K.Maurya, and S.Auluck, « *Electronic and optical properties of ordered BexZn1-xSe alloys by the FPLAPW method.* » J. Phys Condens Matter 20, 075205 (2008).

Chapitre II

Fondements théoriques

II.1. Introduction :

La résolution des problèmes quantiques constitués par les systèmes physiques de différentes natures (atomes, molécules ou solides) et traités dans la branche de la matière condensée est réalisée sur la base d'une application des concepts de la mécanique quantique et d'un certain nombre d'approximations simplificatrices (mais rigoureuses) de manière à permettre une description microscopique des propriétés et des phénomènes de l'état fondamental des systèmes en question, à travers leurs mouvements électroniques.

En fait, le traitement exact des systèmes quantiques réels est le plus souvent confronté au problème du nombre important de variables (électroniques et nucléaires) les caractérisant et rendant leur résolution exacte une tâche quasiment impossible à réaliser. L'une des techniques adoptées pour surmonter ce type de problèmes cruciaux est le recours à des approximations des systèmes réels et complexes par des systèmes voisins de moindre complexité, des corrections sont par la suite apportées aux solutions approximatives résultantes de manière à mieux les concorder avec les données expérimentales. La seule difficulté susceptible d'être soulevée est celle liée au choix approprié des approximations à mettre en œuvre ainsi qu'à celui de la base des fonctions d'essai à appliquer des choix entièrement dépendant de la nature des problèmes à résoudre.

Au cours de ce chapitre, nous allons discuter des différents niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de l'équation de *Schrödinger* pour un système complexe.

II.2. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :

II.2.1. Résolution de l'équation de Schrödinger et la fonction d'onde :

Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation des particules (les électrons, les noyaux...) à l'origine de leurs propriétés. Ceux-ci sont en effet régis par les lois de la mécanique quantique qui va permettre de calculer et de prédire les propriétés physiques et chimiques des systèmes atomiques et moléculaires.

Les propriétés d'un système en mécanique quantique peuvent se déduire des fonctions d'onde ψ de l'équation de *Schrödinger* dépendant des positions électroniques $r = \{r_1, \dots, r_n\}$ et nucléaires $R = \{R_1, \dots, R_m\}$. Ces fonctions d'onde sont des vecteurs normalisables d'un espace de *Hilbert*.

➤ L'équation de *Schrödinger* indépendante du temps s'écrit :

$$\hat{H}/\psi(r, R) = \varepsilon/\psi(r, R) \quad (II.1)$$

La résolution d'une équation de *Schrödinger* écrite avec un Hamiltonien qui contient à la fois les degrés de libertés « ioniques » et « électronique » :

$$\hat{H} = \hat{T}_{noy} + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-noy} + \hat{V}_{noy-noy} \quad (II.2)$$

Où T_{noy} et T_e sont les opérateurs d'énergie cinétique associés aux noyaux et aux électrons qui s'expriment tout deux sous la forme de sommes de contributions individuelles.

Les opérateurs des énergies potentielles électron-noyau, noyau-noyau et électron-électron sont les sommes des interactions coulombiennes entre particules chargées.

L'une des solutions préconisées est le recours à des approximations appropriées et simplificatrices. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de *Born-Oppenheimer* [1].

II.2.1.1. 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 ($T_{noy} = 0$) et l'énergie coulombienne ($V_{noy-noy}$) due à la répulsion entre noyaux devient une constante.

À 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 pour un système à N électrons ressentant le potentiel des noyaux (potentiel extérieur $V_{ext} \propto V_{noy-noy}$). L'Hamiltonien ne contient alors que des contributions de type mono électronique (T_e et V_{noy-e}) et bi électronique (V_{e-e}) :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-noy} + \hat{V}_{e-e} \quad (II.3)$$

Il est à noter que les deux représentations (N électrons en interaction) + (M noyaux et N électrons en interaction) dans le potentiel extérieur (dû aux noyaux) sont équivalentes d'un point de vue formel.

II.2.1.2 Approximation de Hartree (électrons libres) :

L'approximation de *Hartree* [2] consiste à chercher les fonctions propres à partir de forme approchée :

$$\psi_{\text{approchée}} = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) \dots \dots \dots \psi_N(r_N) \quad (\text{II.4})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres, où les particules sont considérées comme indépendantes ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin donc, la répulsion interélectronique de l'Hamiltonien est omise. La fonction d'onde décrite de cette manière ne représente pas une asymétrie sous une permutation de deux électrons, donc les électrons sont considérés comme des fermions et donc, elle ne satisfait pas au principe de *Pauli* qui exige le changement de signe quand il y a une permutation de deux électrons, et la fonction totale doit être asymétrique, et représentée sous la forme suivante :

$$\psi(r_1, r_2, \dots \dots \dots, r_N) = -\psi(r_1, r_2, \dots \dots \dots, r_N) \quad (\text{II.5})$$

Il est donc impossible de transformer l'équation du problème à N corps en un ensemble d'équations indépendantes en utilisant cette approximation.

II.2.1.3. Approximation de Hartree-Fock :

L'approximation de *Hartree-Fock* [3] a été introduite pour tenir compte du spin des électrons, et donc du principe d'exclusion de *Pauli* pour la résolution de l'équation de *Schrödinger*. Dans cette approximation *Fock* a exprimé la fonction d'onde multiélectronique Ψ comme un déterminant de *Slater* construit à partir de N fonctions d'ondes monoélectronique.

L'énergie électronique moyenne E_e est obtenue par une minimisation de l'Hamiltonien électronique en appliquant le principe variationnel :

$$E(\psi) = \frac{\int \psi^* \cdot H \cdot \psi}{\int \psi^* \cdot \psi} dt \quad (\text{II.6})$$

La procédure de minimisation de l'énergie est une procédure auto-cohérente avec des contraintes d'orthonormalité pour les orbitales, et la meilleure fonction d'onde est recherchée en se basant sur cette procédure. Avec cette idée, *Hartree* et *Fock* ont développé de façon simultanée et indépendante ce qui est maintenant bien connue comme les équations de *Hartree-*

Fock, qu'ils peuvent être vus comme les équations de *Schrödinger* pour un électron qui se déplace dans un potentiel créé par les noyaux et les autres électrons. Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT).

II.2.2. Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) :

Alors que les méthodes *Hartree-Fock* conduisent à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde (Ψ), les méthodes DFT [4,5] considère l'énergie comme étant une fonctionnelle de la densité électronique du système (ρ). Un des grands attraits des méthodes DFT est de résoudre l'équation de *Schrödinger* en ne faisant intervenir que l'observable ρ définie dans l'espace physique \mathbb{R}^3 , au lieu de le faire dans l'espace de configuration à $3N$ variables, dans lequel est définie la fonction d'onde (*Hartree-Fock*). Toutefois cette possibilité de se soustraire au problème à N corps par l'usage de la densité électronique s'effondre lorsqu'il faut donner une expression analytique de l'énergie comme fonctionnelle de la densité. Avant d'aborder les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité, il nous paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie, la densité électronique (ρ).

II.2.2.1. Premier théorème de Hohenberg-Kohn :

Le premier théorème de *Hohenberg* et *Khon* [6] a démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ au lieu de sa fonction d'onde. Elle s'écrit sous la forme :

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.7})$$

Rappelons que pour un système électronique décrit par l'Hamiltonien H (II.3), l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées par la minimisation de la fonctionnelle $E[\Psi]$. Pour un système à N électrons, le potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ fixe complètement l'Hamiltonien H . Ceci signifie que si nous connaissons le nombre d'électrons N du système ainsi que le potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, alors nous pouvons déterminer de façon unique l'Hamiltonien et donc accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental.

Alors, ce théorème consiste à donner une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond à un potentiel extérieur unique. Le potentiel $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ est en effet déterminé, à une constante près, par la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Puisque ρ fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ détermine également de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système (N, V_{ext}).

II.2.2.2. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn :

Nous venons d'établir que la densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes d'un système électronique. Seulement, le second théorème de *Hohenberg* et *Kohn* montre que la densité qui varie à l'état fondamental est la densité qui minimise $F[\rho(\mathbf{r})]$.

➤ Par conséquent, si cette fonctionnelle universelle est connue, alors il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie fondamentale et la densité électronique pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de *Hohenberg* et *Kohn* ne donne aucune indication de la forme de $F[\rho(\mathbf{r})]$.

➤ En résumé :

- Toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental.
- L'énergie du système $E[\rho]$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. L'utilisation de cette recette variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental. Pour être plus précis, ce raisonnement est limité à l'état fondamental pour une symétrie.

II.2.2.3. L'Approximation de la Densité Locale (LDA) :

Dans l'approximation de la densité locale (*Local Density Approximation LDA*), il est supposé que la densité électronique puisse être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme. Ce qui revient à effectuer les deux hypothèses suivantes :

Les effets d'échange corrélation sont dominés par la densité située au point $\vec{\mathbf{r}}$.

La densité $\rho(\mathbf{r})$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de $\vec{\mathbf{r}}$.

Cette approximation consiste donc à considérer que la contribution de Exc $[\rho(r)]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme.

- L'énergie d'échange-corrélation (LDA) peut être écrite sous la forme :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad (II.8)$$

Où : $\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)]$ représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

- A partir de $\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)]$, le potentiel d'échange-corrélation $V_{XC}^{LDA}(r)$ peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{XC}^{LDA}(r) = \frac{\delta(\rho(r) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)])}{\delta \rho(r)} \quad (II.9)$$

Pour les systèmes magnétiques, le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et l'approximation de la densité locale doit être alors étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : *Local Spin Density Approximation*), où l'énergie d'échange et corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (II.10)$$

- L'approximation de la densité locale suppose que la fonctionnelle est purement local. Cette énergie est divisée en deux termes : Où : $E_{xc}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et $\varepsilon_{XC}[\rho(r)]$ est l'énergie de corrélation.

II.2.2.4. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé GGA [7, 8] est une approximation où l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité d'électron et de son gradient :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r), |\nabla \rho(r)|] d^3r \quad (II.11)$$

Où : $\varepsilon_{XC}[\rho(r), |\nabla \rho(r)|]$, étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient, et si en tenant compte de spin, l'équation (II.24) s'écrit :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho_{\uparrow}(r) \rho_{\downarrow}(r)] = \int \varepsilon_{XC}[\rho_{\uparrow}(r) \rho_{\downarrow}(r), |\nabla \rho_{\uparrow}(r) \nabla \rho_{\downarrow}(r)|] d^3r \quad (II.12)$$

Les paramétrisations utilisées par la GGA sont différentes. Parmi elle celles de Perdew et al (1992) [9], et Perdew et al (1996) [10]. Il existe plusieurs versions de la GGA les plus utilisés sont celles de Perdew Wang [11] et Perdew [12].

II.2.2.5. Equations de *Kohn-Sham* pour une particule :

En fonction des représentations qui sont utilisée pour décrire la densité, le potentiel et les orbitales *Kohn-sham* ; on peut créer une classification des méthodes de description de la structure électronique basée sur la DFT. Ainsi, on effectue de nombreux choix dans le but de minimiser le coût en temps machine et humain, tout en maintenant un niveau de précision élevé sur les résultats obtenus.

On peut ainsi présenter le schéma comme un arbre des possibilités de traitement DFT, tous issus de la même base. Dans cette mémoire, les calculs ont été principalement effectués selon la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW), il existe d'autres méthodes comme l'onde sphérique augmentée (ASW) ou la méthode d'orbital *Muffin-Tin* linéaire (LMTO), qui ont été également employées pour l'étude de matériaux durs basés sur le carbone. Cependant, ces approches calculatoires sont habituellement fiables quand elles sont appliquées à des matériaux cristallins à haute symétrie et forte compacité.

L'utilisation explicite d'une base peut être évitée en construisant les orbitales *Kohn-Sham* en effectuant une résolution numérique sur des grilles des équations différentielle .Cependant, il est important de noter que presque toute les approches qui ont été proposées pour les solides (y compris les méthodes pseudo –potentiels et LAPW) se basent sur une méthode d'expansion d'une base d'orbitales *Khon-Sham* sont de la forme :

$$\psi_i(r) = \sum C_{ij} \Phi_j(r) \quad (II.13)$$

Où : $\Phi_j(r)$ sont les fonctions de base

C_{ij} sont les coefficients de développement.

La résolution des équations de *Kohn* et *Sham* revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Sa résolution pour les points de symétrie dans la première zone de *Brillouin* permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent.

II.2.2.6. La procédure de calcul dans la DFT (Résolution des équations de Kohn et Sham)

Pour résoudre les équations de *Kohn-Sham*, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelé orbitales de *Kohn-Sham* (KS) :

$$\psi(K, r) = \sum C_{ij} \phi_i(K, r) \quad (\text{II.14})$$

Où :

$\phi_i(K, r)$: sont les fonctions de base.

C_{ij} : sont les coefficients de développement.

La résolution des équations de *Kohn et Sham* revient à déterminer les coefficients pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent (figure II.1).

Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \epsilon_i S) = 0 \quad (\text{II.15})$$

Où : H : représente la matrice Hamiltonienne.

S : La matrice de recouvrement.

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

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

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

i représente la i^{me} itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

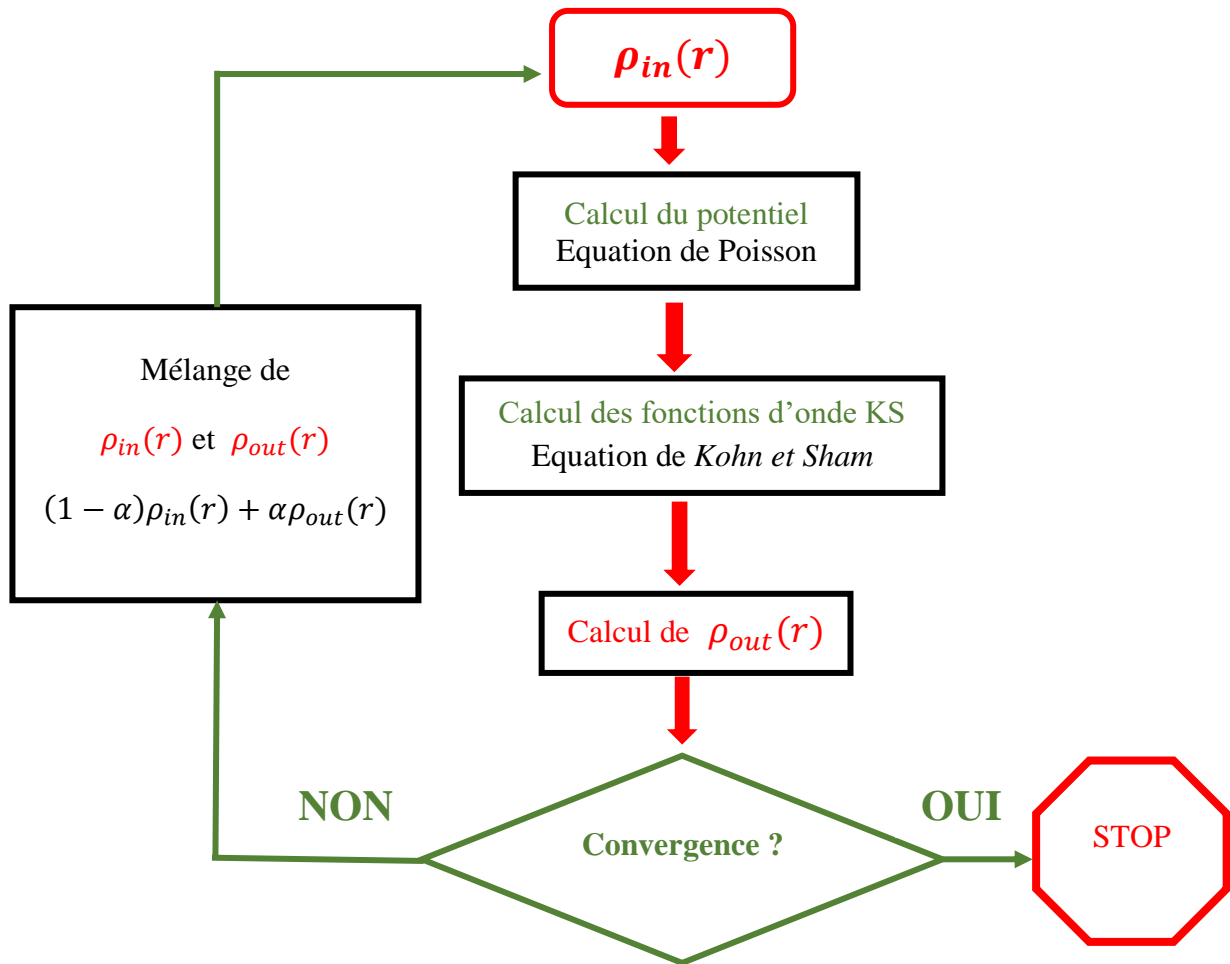


Figure II.1 - Diagramme du cycle self-consistent dans le calcul de la théorie de la fonctionnelle de densité **DFT**

II.2.2.7. Succès de la DFT :

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-*Hartree-Fock*. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, que les calculs post-*Hartree-Fock* ne peuvent pas traiter. Ceci explique que la DFT est aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires ou même biologiques, parfois en combinaison avec des méthodes classiques.

Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs de la DFT donnent de bons résultats sur les systèmes très divers (métallique, ionique, ...etc.) pour de nombreuses propriétés (les structures moléculaires, les fréquences de vibration, les potentiels d'ionisation, etc.). Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Ainsi il

semblerait que les forces de dispersion ne sont pas traitées correctement. Par ailleurs, on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes, et il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est en outre difficile de trouver des critères permettant d'améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate.

II.2.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, qui sont classées en trois principaux types, ce qui nécessite des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principe, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de *Schrödinger* et basées sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) :

Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [13,14], utilisables, par exemple, pour les bandes *d* des métaux de transition.

Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [14,15] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère *s-p* des métaux simples.

Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [16] et la méthode de la fonction de *Green* de *Korringa, Kohn* et *Rostoker* (KKR) [17,18] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par *Andersen* [19] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales *Muffin-Tin* linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

II.2.4. Amélioration de la méthode FP-LAPW :

Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [20]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies E_l au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible, et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : par exemple, les matériaux avec des orbitales 4f [21,22] et les éléments des métaux de transition [23]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur. Il existe deux moyens pour traiter cette situation : L'usage des fenêtres d'énergie multiple et l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.2.5. Le code Wien2k :

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN qui représente un ensemble de programmes élaborés par *Blaha*, *Schwarz* et leurs collaborateurs [24]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [25], les minéraux [26], les surfaces des métaux de transition [27], les oxydes non ferromagnétiques [28], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [29]. Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [30], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [31]. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la **figure (II.2)**.

Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

1- L'initiation

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires.

- **NN** Un sous-programme permettant de calculer les distances entre les plus proches voisins et les positions équivalentes (non chevauchement des sphères) ainsi que la détermination du rayon atomique de la sphère.
- **LSTART** Il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomique sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

- **SYMMETRY** Il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.
- **KGEN** Il génère le nombre de points spéciaux (points K) dans la zone de brillouin.
- **DSTART** Il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

2- Calcul auto-cohérent (Ou self-consistent) :

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

- **LAPW0** Il génère le potentiel de poisson pour le calcul de la densité.
- **LAPW1** Il permet de calculer les bandes de valences, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2** Il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.
- **LCORE** Il calcule les états et les densités de cœur.
- **MIXER** Il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et du cœur).

3- Détermination des propriétés :

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (structure de bandes, densité d'état, densité de charges...etc.) sont alors déterminées.

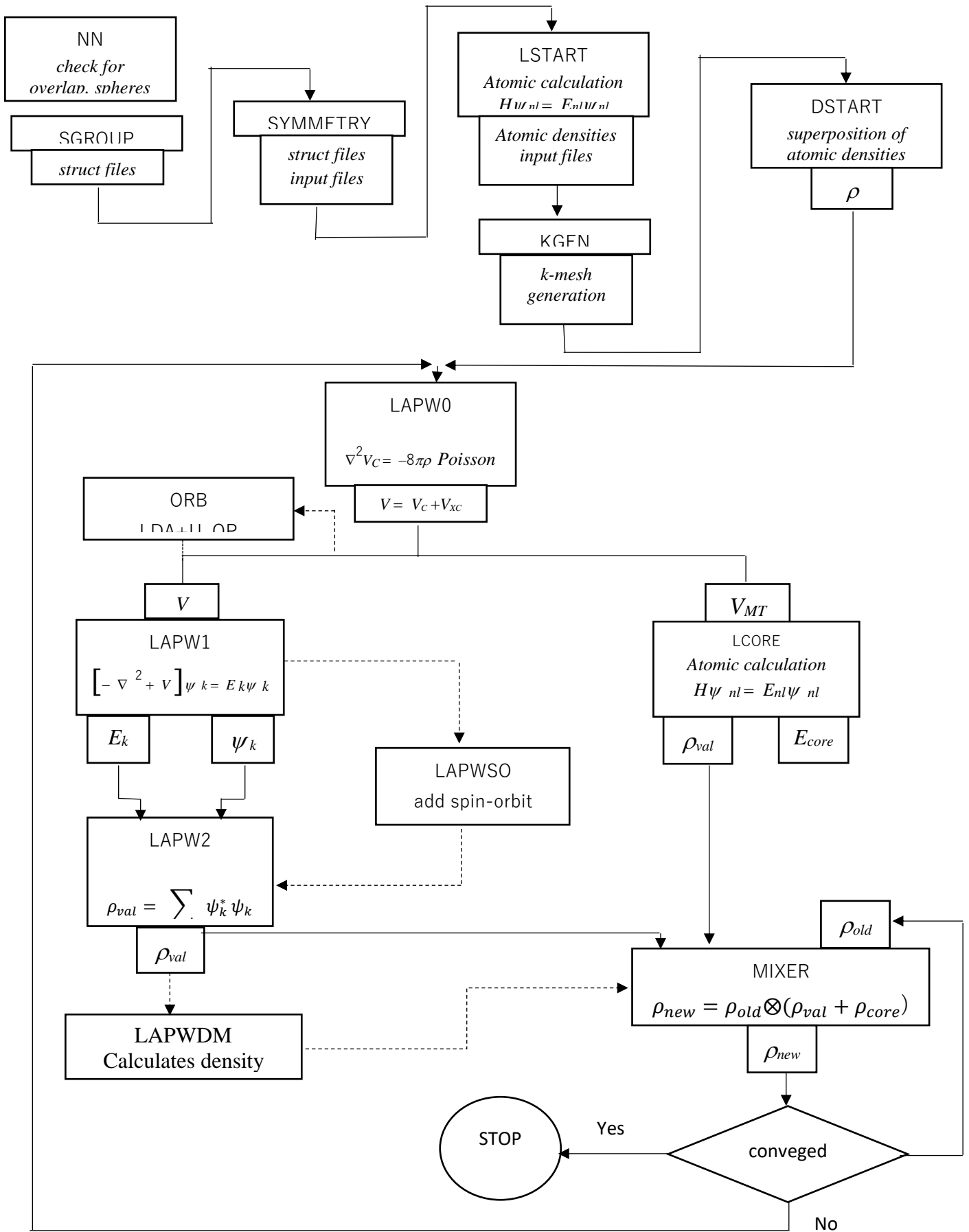


Figure II.2 - Organigramme des programmes dans le code WIEN2k

Bibliographies :

- [1] M. Born and R. Oppenheimer, Ann. Phys. (Leipzig), 84, 457 (1927).
- [2] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc, 24, 89 (1928).
- [3] V. Fock, Z. Phys. Rev. 61, 126 (1930).
- [4] R. Dreizler, « *in Relativistic Density Functional Theory* », edited by S. Fiolhais, F. Nogueira and M. Marques Springer-Verlag, Berlin (2003).
- [5] R. Parr and W. Yang, « *in Density Functional Theory of Atoms and Molecules* », Oxford University Press, New York (1989).
- [6] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys, 64, 4 (1992).
- [7] W. Kohn, Phys. Rev. A, 34, 737, (1986).
- [8] W.E. Pickett, "pseudo-potential methods in condensed matter applications", North-Holland-Amsterdam 1989.
- [9] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 43, 6671 (1992).
- [10] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [11] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33, 8800 (1986).
- [12] J. P. Perdew in 'Electronic Structure of Solids', Academic Verlag, Berlin, 11 (1991).
- [13] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555 (1928).
- [14] J. C. Slater, « *Quantum Theory of Molecules and Solids* », 2, 8 (1965).
- [15] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [16] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [17] J. Koringa, Physica, 13, 392 (1947).
- [18] F. S. Ham and B. Segall, Phys. Rev, 124, 1786 (1961).
- [19] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [20] D. D. Koelling and G. O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [21] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [22] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [23] D. J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992).
- [24] P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University, Vienna, (1993).
- [25] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl and P. Blaha, Phys. Rev. B 42, 2051 (1990).

- [26] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, *Am. Mineralogist*, 81, 545 (1996).
- [27] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 74, 1387 (1995).
- [28] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 81, 1038 (1998).
- [29] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.* 75, 3545 (1995).
- [30] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna, (1997).
- [31] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, K. Schwarz, Techn.University at Wien, Austria, 3, 9501031 (2001).

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Introduction :

Les propriétés électroniques, optiques et piézoélectriques du composé CaTiO_3 dans la structure pérovskite orthorhombique sont calculées en utilisant la théorie fonctionnelle de densité (DFT) avec la méthode d'onde plane augmentée linéarisée à potentiel complet (FP-LAPW). Dans cette étude, nous avons utilisé l'approximation GGA. Ce travail est élaboré en quatre étapes : Nous avons commencé par optimiser les paramètres du réseau (paramètres de maille et paramètres internes). Nous avons calculé les propriétés électroniques telle que la structure de bande et la densité d'état. En se basant sur la structure de la bande, nous avons également calculé les propriétés optiques comme la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction, et la réflectivité. Et enfin nous avons calculé les propriétés piézoélectriques.

III.2. Détail de calcul :

Dans ce mémoire , les calculs sont effectués à l'aide du code de calcul de structure électronique *ab-initio* **WIEN2K** [1]. Ce dernier est une implémentation dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) [2]. Pour déterminer le potentiel d'échange-corrélation, nous avons utilisé :

- L'approximation du gradient généralisé (GGA-13 : Generalized Gradient Approximation), implémentée par Perdew, Berke et Erenzhep [3].

Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développés en combinaison harmoniques sphériques autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères *Muffin-tin* avec un cutoff (rayon de coupure), et en série de *Fourier* dans la région interstitielle avec un cutoff (rayon de coupure) $R_{\text{MT}} = R_{\text{mt}}^{\text{min}} * K_{\text{max}}$.

Où : $\left\{ \begin{array}{l} R_{\text{mt}}^{\text{min}} \text{ est le plus petit rayon de la sphère } R_{\text{MT}}. \\ K_{\text{max}} \text{ est le cutoff du vecteur d'onde pour les ondes planes).} \end{array} \right.$

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

- Les rayons *Muffin-tin* (R_{mt}), donnés en unités atomiques (u.m.a).

- Les valeurs de R_{mt}^{min} utilisées pour (Ca, Ti, O1, O2) représentent un bon choix pour notre calcul (voir *tableau III.1*).

Elément	Ca	Ti	O(1)	O(2)
R_{MT} (u.a.)	1.8	1.8	1.6	1.6

Tableau III.1 : Les valeurs des R_{MT} pour différents atomes.

- G_{max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges.
- Le nombre de points k considéré dans la zone irréductible de *Brillouin*.

L'intégration de la zone de Brillouin est réalisée avec 2000 k -points basés sur un maillage de $14 \times 14 \times 14$. Le processus des itérations self-consistant est répété jusqu'à une énergie de convergence inférieure ou égale à la valeur de 10^{-4} Ry, l'énergie de séparation des états de cœur et des états de valence est basée sur -6.0 Ry.

Nous allons détailler dans ce qui suit tous les résultats des propriétés obtenues du pérovskite CaTiO_3 qui cristallise dans la structure orthodromique.

III.3 Les propriétés structurales :

Une étape très importante dans un calcul ab-initio réside dans la détermination des propriétés structurales d'un matériau pour acquérir le plus d'informations sur leurs propriétés du point de vue microscopique, en obtenant ces informations (paramètre d'équilibre), cela nous permet de comprendre d'autres propriétés physiques (électroniques, élastiques, thermodynamiques, magnétiques, optiques etc....).

Au début, notre travail consistait à étudier les propriétés structurales du matériau CaTiO_3 dans la structure orthorhombique $Pbnm$ (SG N°62) (voir *figure III.1*) appartenant à la famille des Pérovskites, dont la formule est ABO_3 .

Le type de structure étudié :

- Cations A ●
- Cations B ●
- Ions O ●

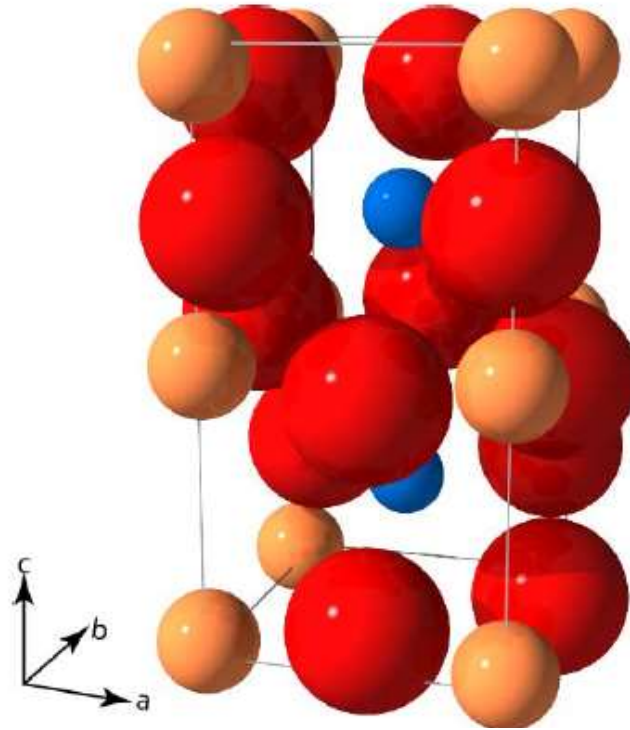


Figure III.1 : Cellule unitaire orthorhombique pérovskite ABO_3 , $Pbnm$

Element	Emplacement (site)	Coordonnées
Ca	(4c)	$\pm [(u, v, 1/4) (1/2 -u, v+1/2, 1/4)]$
Ti	(4b)	$(1/2, 0, 0) (1/2, 1/2, 0) (0, 0, 1/2) (0, 1/2, 1/2)$
O(1)	(4c)	$\pm [(t, w, 1/4) (1/2-t, w+1/2, 1/4)]$
O(2)	(8d)	$\pm [(x, y, z) (1/2 -x, y+1/2, 1/2 -z) (-x, -y, z+1/2) (x+1/2, 1/2-y, -z)]$

Tableau III.2 : Positions atomiques dans le pérovskite CaTiO_3 orthorhombiques

Cette étape a été étudiée, il s'agit d'une structure orthorhombique désignée par le groupe d'espace $Pbnm$, les calculs sont effectués en utilisant la méthode **FP-LAPW** avec l'approximation GGA, pour aboutir à des paramètres d'équilibres (voir *Tableau III.2*) plus proches aux paramètres théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature.

On utilise une procédure qui se base sur le principe de l'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume pour les différentes valeurs du paramètre du réseau a_0, b_0, c_0 . La courbe obtenue est ensuite ajustée à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan qui est donnée par l'expression suivante [4] :

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

Avec :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B_0} \right)^{-1/B'} \quad \text{(III.2)}$$

Où E_0, B, V_0 et B' sont respectivement : l'énergie totale par unité de cellule, le module de compressibilité et le volume à l'équilibre statique et la première dérivée de (B) par rapport à la pression.

Les constantes du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{\text{tot}}(V)$ et le module de compressibilité B est déterminé par :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad \text{(III.3)}$$

La dérivée du module de compressibilité B' est déterminée par l'asymétrie de la courbe de l'énergie $E=f(V)$.

Afin de parvenir à l'optimisation du volume de maille de l'état fondamental, on a procédé à l'optimisation des rapport b/a et c/a à partir desquelles on arrive à optimiser le volume et définir les paramètres de maille finales.

La figure III.2 illustrée ci-dessous, représente l'optimisation des rapport b/a et c/a obtenue après une interpolation à l'aide d'un polynôme d'ordre 4.

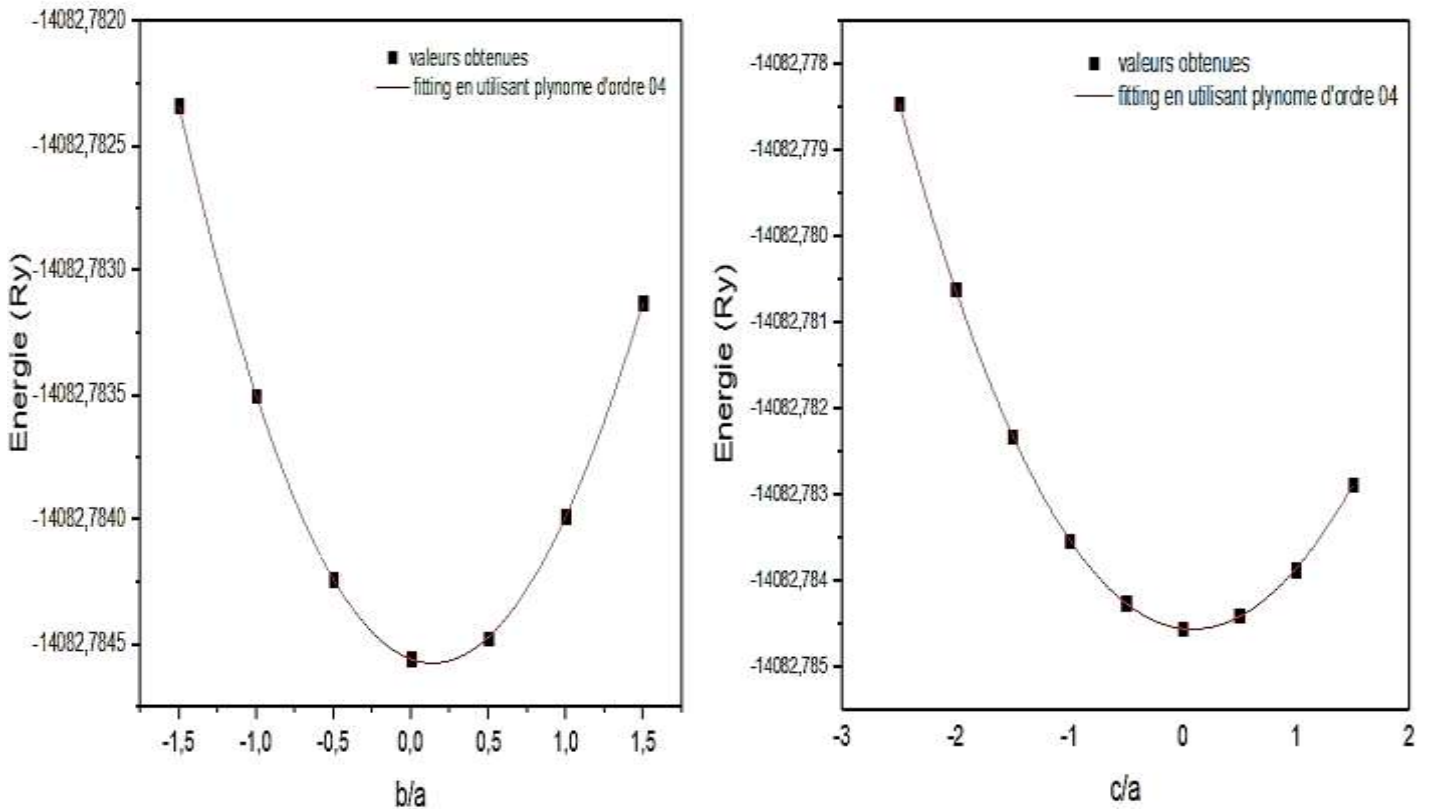


Figure III.2: L'optimisation des rapports b/a et c/a .

Nous avons calculé et tracé l'évolution de l'énergie totale en fonction du volume pour obtenir l'énergie la plus favorable, sachant que la structure la plus stable d'après la DFT est celle qui possède une énergie totale la plus basse.

La figure III.3 illustrée ci-dessous, représente l'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume du matériau CaTiO_3 dans la structure orthorhombique à l'aide de l'approximation GGA

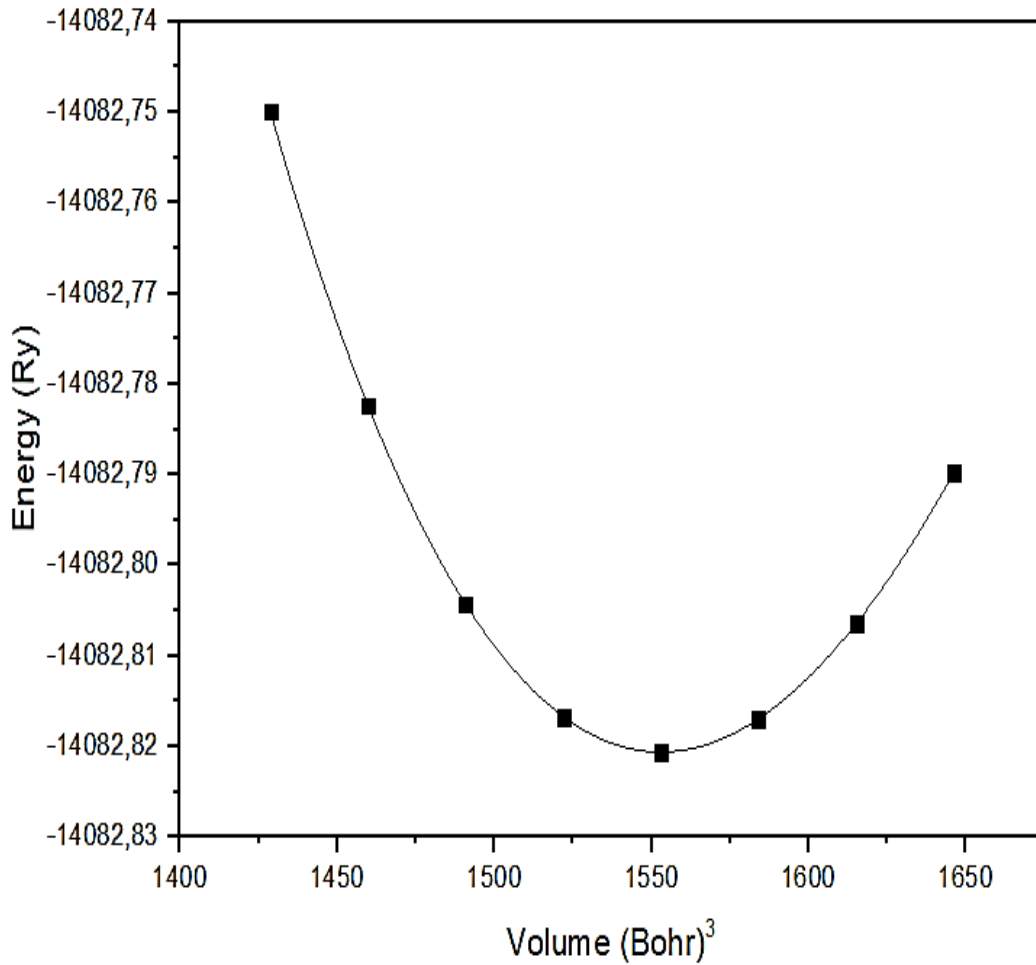


Figure III.3: L'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume.

En utilisant une interpolation de cette courbe à l'aide de l'équation de Murnaghan, nous avons déterminé les paramètres de l'état fondamental, nous remarquons que l'énergie présente un minimum correspond aux paramètres de maille optimisés à l'état d'équilibre (température nulle et pression nulle).

Le tableau ci-dessous (*Tableau III.3*) regroupe les résultats obtenus pour tous les paramètres d'équilibre tels que les constantes du réseau a_0 , b_0 , c_0 , et les paramètres internes u , v , t , w , x , y , z , le module de compressibilité B et sa première dérivé B' , et qui sont comparés avec d'autres résultats expérimentaux.

La comparaison de nos résultats avec les résultats trouvés dans la littérature nous permet en premier lieu de vérifier la fiabilité de notre calcul et de chercher en second lieu la structure la plus stable.

CaTiO ₃ Orthorhombique		Présent travail	Expérimental	Autres
Constantes du réseau (paramètres de maille)	a (Å)	5.427	5.379 ^a	5.1724 ^b
	b (Å)	5.495	5.442 ^a	5.3596 ^b
	c (Å)	7.714	7.640 ^a	7.4020 ^b
Positions atomiques Ti (0, 1/2,0) Ca ($u, v, \frac{1}{4}$) O1 ($t, w, \frac{1}{4}$) O2 (x, y, z)	u	0.9920	- 0.00676 ^a	0.5593 ^b
	v	0.0431	0.03602 ^a	0.5142 ^b
	t	0.0763	0.0714 ^a	0.0988 ^b
	w	0.4804	0.4838 ^a	0.4699 ^b
	x	0.7085	0.7108 ^a	0.5517 ^b
	y	0.2910	0.2888 ^a	0.2006 ^b
	z	0.0400	0.0371 ^a	0.1982 ^b
B		179.762		
B'		4.409		

Tableau III.3 : Paramètre de maille a, b, c (Å), position atomique u, v, t, w, x, y, z , module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' du CaTiO₃.

^a exp [5]

^b FP-LAPW [6]

D'après le tableau illustré, on peut déduire que nos résultats trouvés pour les constantes du réseau (paramètres de maille), sont en bon accord avec les autres travaux expérimentaux et théoriques obtenus par les recherches scientifiques.

III.4. Propriétés électroniques :

III.4.1. Structure de bande :

La structure de bande, et la densité électronique d'état sont calculées avec la solution auto-cohérente bien convergée de FP-LAPW, elles ont été montrées sur la *figure III.4* . La structure de bande est calculée dans les points de symétrie élevés de la zone de Brillouin, le zéro de l'énergie est choisi pour coïncider avec le niveau d'énergie de Fermi. Il ressort clairement de la Figure III.4 que CaTiO_3 a un gap direct au point de symétrie élevé (Γ) avec une bande interdite de 2,34 eV (529.84 nm) l'extrémité des bandes de valence et de conduction est située au point Γ de la zone de Brillouin (les transitions optiques sont directes). Enfin, les valeurs de bande interdite sont les paramètres les plus importants pour un certain nombre d'applications des systèmes de type pérovskite.

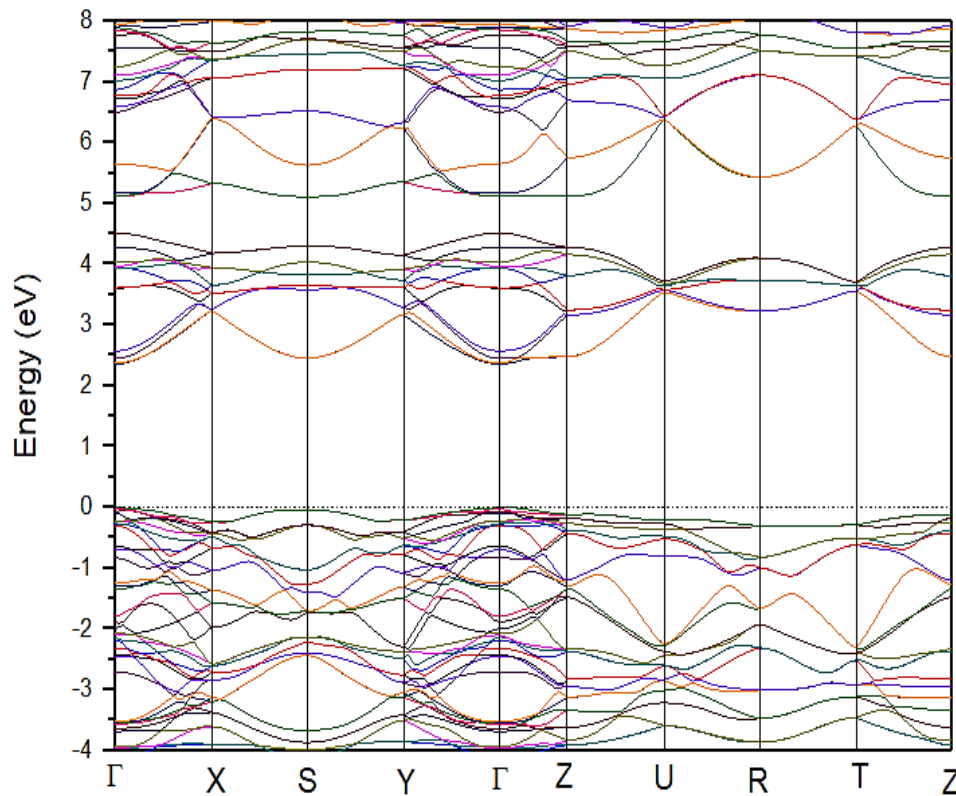


Figure III.4: La structure de bande pour le CaTiO_3 .

III.4.2. La densité d'états (D.O.S) :

Nous avons procédé au calcul des densités d'états totales et partielles pour comprendre d'une façon générale la structure électronique du composé en détail.

La densité d'état totale (DOS) et partielle (PDOS) ont été calculées et tracée en utilisant l'approche GGA pour le composé CaTiO_3 dans la figure III.5 :

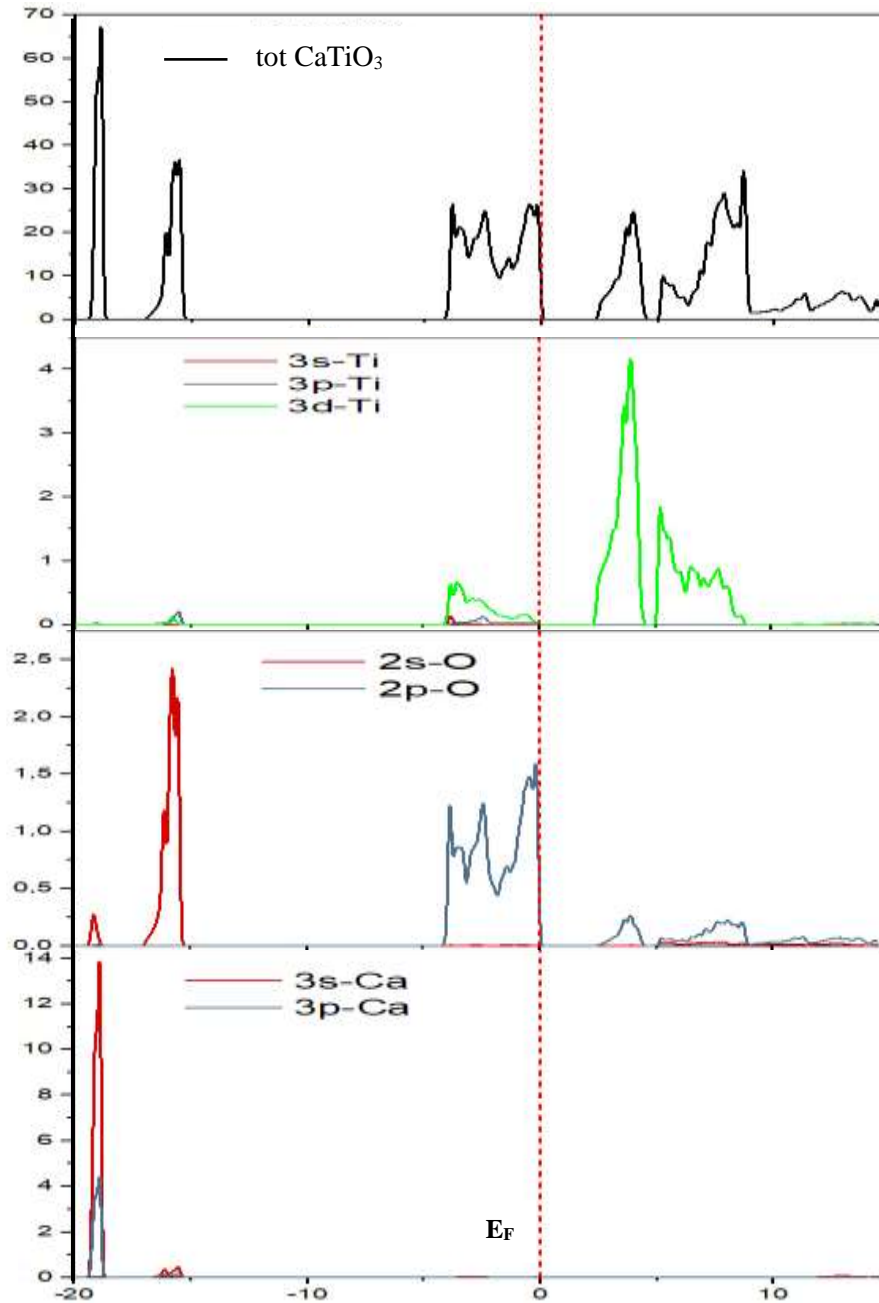


Figure III.5 : La densité d'état totale et partielle du composé CaTiO_3 .

La densité d'états calculée pour CaTiO_3 est représentée sur la figure III.5 ; la densité d'états peut être divisée en plusieurs régions de -19,50 eV à -18,50 eV, de -17,00 eV à -15,40 eV et de -4,10 eV à 0 eV dans la (BV) de 2,40 à 4,40, et de 5,00 à 14,50 eV dans la (BC).

La contribution des états électroniques diffère d'un atome à un autre, donc on peut tirer quelques remarques :

Au-dessous de niveau de Fermi :

- Une contribution de l'élément Ca dans une gamme d'énergies située entre -19,50 eV et -18,50 eV est due à la contribution des états (3s -3p-Ca) et l'élément O-2s, tandis que la contribution des éléments Ti est très faible.
- Une contribution des états 3s-Ca, 2s-O et 3d-Ti dans une gamme d'énergies située entre -17,00 eV et -15,40 eV.
- La contribution des éléments Ti et O est beaucoup plus dominante que les autres éléments, dans une gamme d'énergies située entre -4,10 eV et 0 eV, cette contribution est due essentiellement à la contribution des états 3d-Ti et 2p-O, accompagnée.

Au-dessus de niveau de Fermi :

- L'intervalle d'énergies situées entre 2,40 eV et 4,40 eV est dominé essentiellement par les états 3d de l'atomes Ti et 2p de l'atome O, par contre une très faible contribution de l'atomes Ca.
- La dernière gamme est située entre 5,00 eV et 9,00 eV où les bandes d'énergies sont dus à la présence des électrons 3d de l'atome Ti, avec une très faible contribution des atomes restants.

III.5. Propriétés optiques :

Dans cette section, nous présentons les propriétés optiques ainsi que la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et la réflectivité du CaTiO₃.

III.5.1. La fonction diélectrique :

La fonction diélectrique est connue pour décrire la réponse optique du milieu à toutes les énergies de photons $E = hv$.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad \text{(III.4)}$$

La partie imaginaire ε_2 traduit l'absorption du matériau et elle est directement liée à la structure de bande électronique du matériau, tandis que la partie réelle ε_1 est liée à la polarisation du milieu.

Le gap optique obtenu à partir de la partie imaginaire de la fonction diélectrique est de 2,73 eV proche de l'écart obtenu dans la structure de bandes ; la bande interdite de ce matériau est de 2,34 eV, ce qui devrait bien fonctionner dans la région visible (vers le vert), et pourrait convenir aux applications pour des dispositifs optoélectroniques.

La polarisabilité électronique d'un matériau peut être comprise à partir de la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ Fig. **III.6 (a)** . La constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ est très importante à la fréquence zéro.

La valeur moyenne de la constante diélectrique de fréquence zéro $\epsilon_1(0)$ est de 6.15. Ces résultats indiquent clairement l'isotropie dans les propriétés optiques de CaTiO_3 orthorhombique, on remarque que pratiquement 6.15 est une valeur identique pour les axes x, y et z.

À partir de la limite de fréquence zéro, ils commencent à augmenter et atteignent la valeur maximale de 10 à 2,70 eV.

La constante diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ est inversement proportionnelle à E_g , suivant le modèle de Penn [7] donné par l'expression suivante :

$$\epsilon_1(0) = 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g}\right)^2 \quad (\text{III.5})$$

Une valeur faible du gap produit une valeur importante de $\epsilon_1(0)$ ce qui est en accord avec nos résultats obtenus par l'approximation GGA.

La partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ est représentée sur la Figure **III.6 (b)**.

Une large gamme de régions d'absorption est observée avec deux pics principaux. Le premier pic A est obtenu à 4,19 eV pour tous les axes alors que le second B à 6,08 eV. L'origine de ces pics réside dans les transitions inter-bandes qui peuvent être reliées à la densité d'états représentés sur la figure **III.5** . Les pics sont dus à la transition des électrons des états 2p-O à 3d-Ti, les états 2p-Ca, 2s-O. Comme on observe un pic D à 2.83 eV qui correspond à la transition directe.

Comme le matériau a une bande interdite d'une valeur de 2,34 eV et directe, il pourrait être un candidat efficace pour des applications optoélectroniques visibles.

On note en outre que la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique devient négative dans les plages d'énergie (8,67-12,58 eV ; 19,75-21,80 eV ; 27,22-29,74 eV) (l'onde électromagnétique est amortie dans ces régions, un amortissement qui peut être expliqué par la forte absorption dans ces même régions figure (III.6 b).

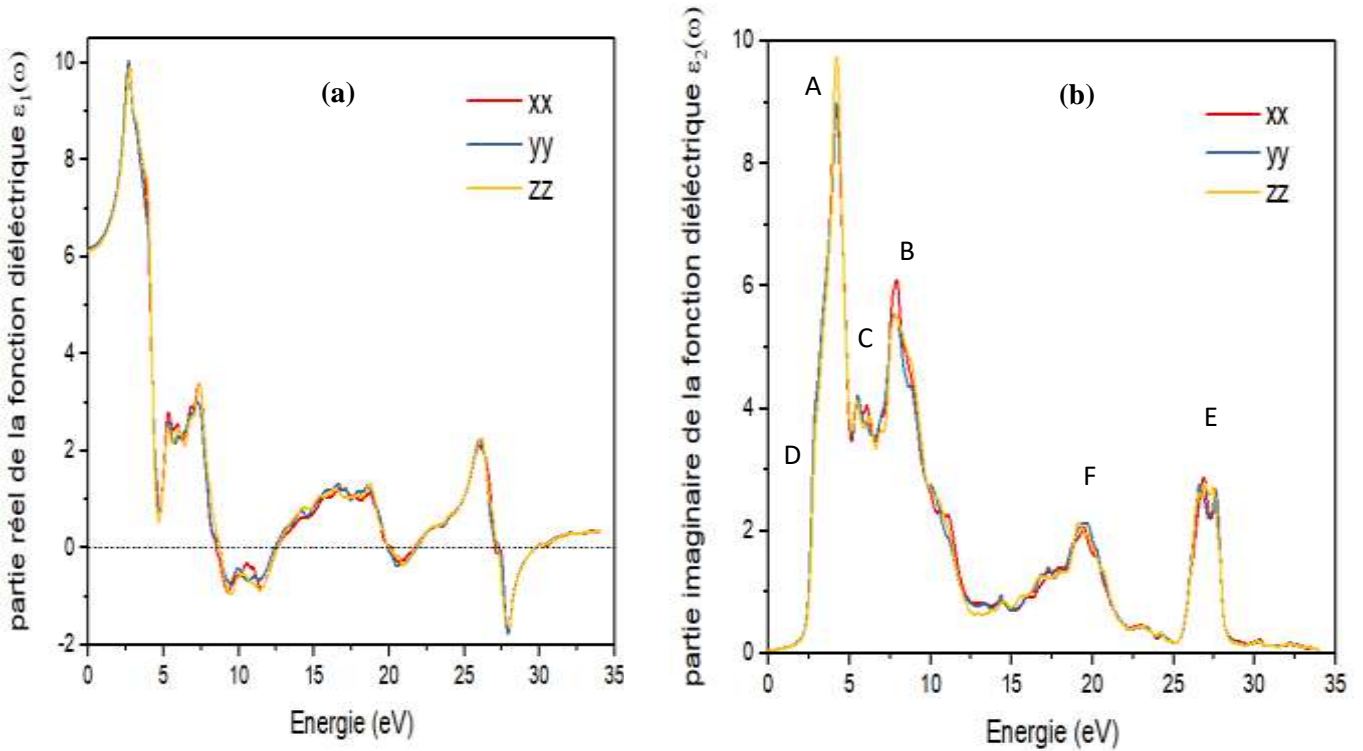


Figure III.6 : La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du composé CaTiO₃.

III.5.2. 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.

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad \text{(III.6)}$$

Avec N l'indice de réfraction complexe, n l'indice de réfraction réel, k le coefficient d'extinction du matériau (lié au coefficient d'absorption).

L'indice de réfraction caractérise la vitesse de propagation d'une radiation monochromatique dans le matériau et il est directement relié à la valeur 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 grandeurs $n(\omega)$ et $k(\omega)$ sont définies par les relations suivantes :

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}{2}} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \text{(III.7)}$$

$$k(\omega) = \left\{ -\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}{2}} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \text{(III.8)}$$

Pour les faibles fréquences ($\omega \approx 0$) la relation **III.7** devient :

$$n(0) = \sqrt{\varepsilon(0)} \quad \text{(III.9)}$$

Nous montrons dans les figures (III-8-a) (III-8-b) les courbes de variations de l'indice de réfraction du composés pérovskites CaTiO₃.

L'indice de réfraction calculé $n(\omega)$ dans la plage d'énergie 0-35 eV est représenté sur la figure **III.7**. D'après la figure la valeur moyenne de $n(0)$ est égale à 2,48. L'indice de réfraction maximum se trouve dans la transition directe de la bande de valence à la bande de conduction. Après cette valeur de crête, l'indice de réfraction diminue par rapport aux énergies plus élevées, ceci est dû au fait que les photons de plus haute énergie sont absorbés par le matériau et que le matériau devient progressivement opaque.

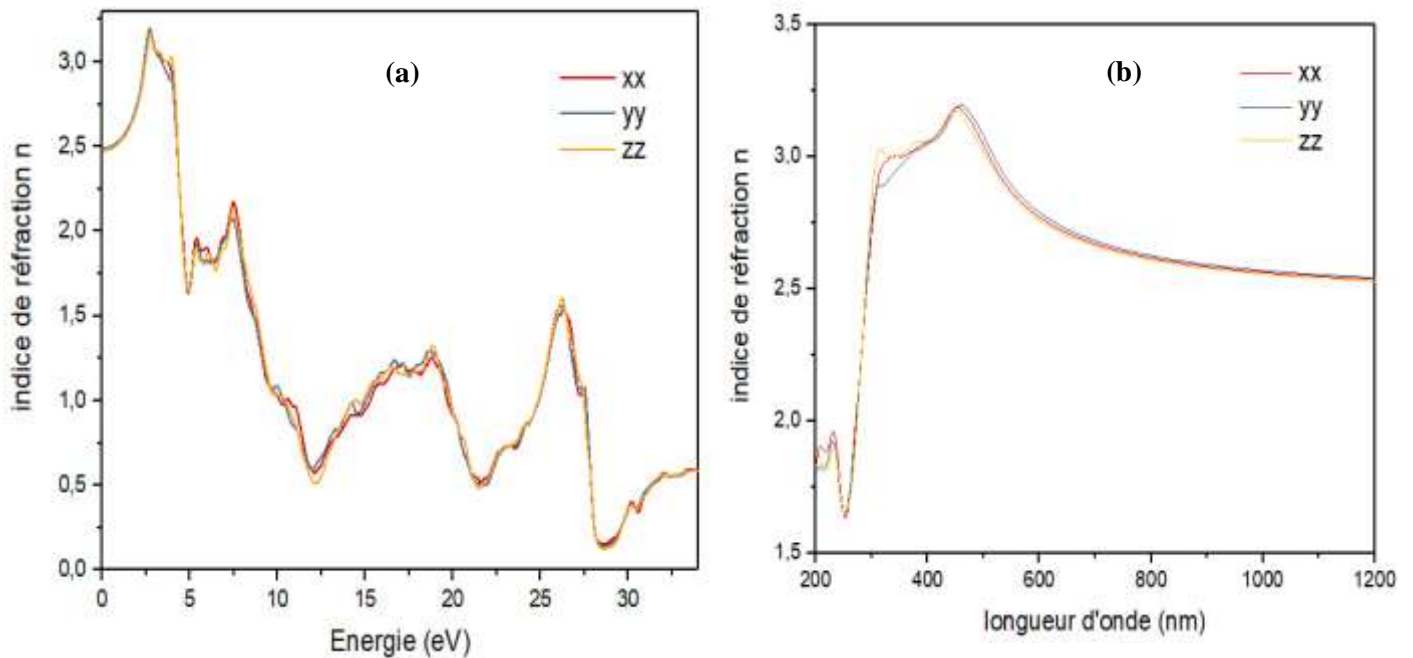


Figure III.7 : L'indice de réfraction du composé CaTiO₃.

III.5.3. Le Coefficient d’Absorption

Le flux de photons qui se propage dans le solide décroît suivant une loi exponentielle proportionnellement à la distance parcourue x , décrite par la relation :

$$\Phi(x) = \Phi_0 e^{-\alpha(\lambda).x} \quad (\text{III.10})$$

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ dépend de la partie imaginaire, de l'indice de réfraction complexe $k(\omega)$:

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad (\text{III.11})$$

Les spectres d’absorption sont montrés dans les figures III.8 le seuil d’absorption commence à $E=2.34$ eV. Ce seuil représente la transition des électrons du maximum de la bande de valence qui est pleine au minimum à la bande de conduction qui est vide. Cela est connu sous le nom du seuil d’absorption fondamental. La longueur d’onde qui correspond à ce seuil d’absorption est $\lambda = 529.84$ nm.

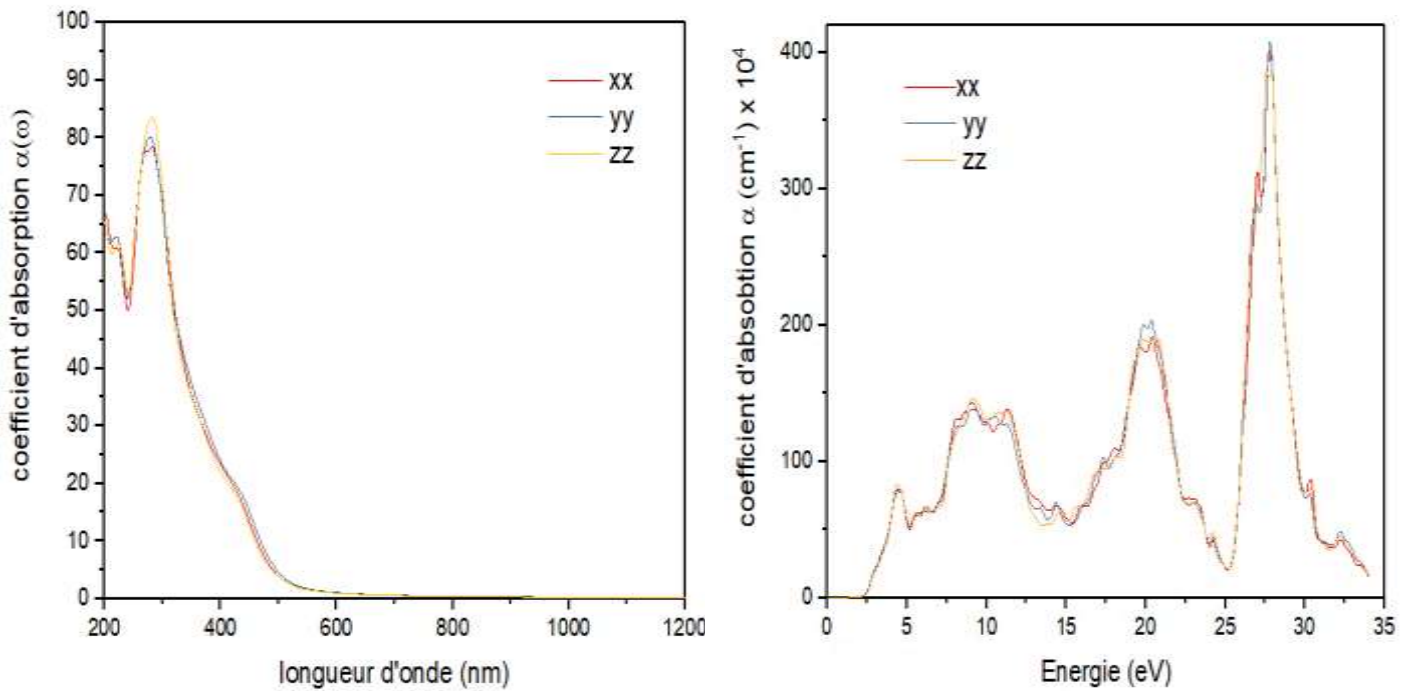


Figure III.8 : Le coefficient d’absorption du composé CaTiO_3 .

III.5.4. La réflectivité :

Le coefficient de réflexion est un paramètre très important car il caractérise la puissance réfléchie à l'interface du solide, il est en fonction de l'indice de réfraction et est donné par la relation suivante :

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + K}{(n+1)^2 + K} \quad (\text{III.12})$$

Les spectres d'évolution de la réflectivité en fonction de l'énergie sont montrés sur les figures (III-9-a) et (III-9-b).

La réflectivité de fréquence zéro est de 0,166. La valeur de réflectivité maximale est d'environ 66,48% ce qui se produit à 13,57 eV.

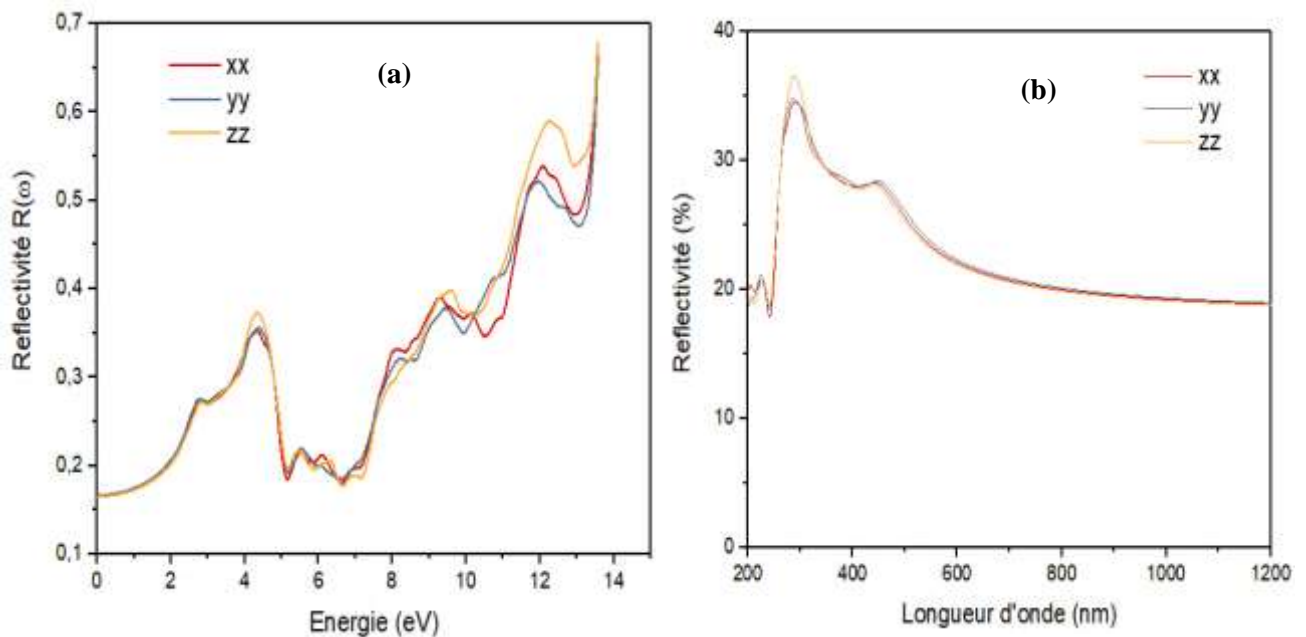


Figure III.9 : La réflectivité du composé CaTiO₃.

III.6. Propriétés piézo-électriques :

Pour le calcul de la constante piézoélectrique de CaTiO₃ deux structures ont été choisi ; une structure orthorhombique non perturbée, et une autre structure perturbée avec une contrainte de 0,1 % appliquée suivant la direction Z. Dans les deux structures la relaxation des paramètres internes a été exécutée à l'avance.

Le calcul du coefficient piézoélectrique est exécuté en calculant le changement de la polarisation. La polarisation spontanée est définie comme une différence de polarisation entre la structure perturbée et la structure non-perturbée :

$$\Delta P = P_z (\text{perturbée}) - P_z (\text{non-perturbée}) \quad (\text{III.13})$$

En utilisant la valeur de polarisation spontanée obtenue, on peut calculer la constante piézoélectrique e_{33} à l'aide de la relation suivante :

$$e_{zz} = dP_z / d\epsilon_z \quad (\text{III.14})$$

En utilisant le programme berrypi (un sous-programme dans le code wien2k), nous avons obtenu les résultats suivants:

a) pour la structure non perturbée (lamda1):

SUMMARY OF POLARIZATION CALCULATION

```

=====
Value          | spin | dir(1) | dir(2)
| dir(3)
-----
Electronic polarization (C/m2)  sp(1) [ 0.000000e+00, 0.000000e+00,
0.000000e+00]
Ionic polarization (C/m2)       sp(1) [ 2.584696e-11, 2.616972e-11,
3.673772e-11]
Tot. spin polariz.=Pion+Pel (C/m2) sp(1) [ 2.584696e-11, 2.616972e-11,
3.673772e-11]
-----
TOTAL POLARIZATION (C/m2)      both  [ 2.584696e-11, 2.616972e-11,
3.673772e-11]
=====

```

b) pour la structure perturbée (lamda2):

SUMMARY OF POLARIZATION CALCULATION

```

=====
Value          | spin | dir(1) | dir(2)
| dir(3)
-----
Electronic polarization (C/m2)  sp(1) [ 0.000000e+00, 0.000000e+00,
0.000000e+00]
Ionic polarization (C/m2)       sp(1) [ 2.587283e-11, 2.620136e-11,
3.674536e-11]
Tot. spin polariz.=Pion+Pel (C/m2) sp(1) [ 2.587283e-11, 2.620136e-11,
3.674536e-11]
-----
TOTAL POLARIZATION (C/m2)      both  [ 2.587283e-11, 2.620136e-11,
3.674536e-11]
=====

```

On remarque bien que les valeurs de polarisations selon les différents axes sont négligeables, ainsi la différence de polarisation tend vers zéro pour ce matériau, d'où :

$$e_{zz} = e_{33} \approx 0 \text{ C/m}^2.$$

Ce matériau peut présenter des propriétés piézoélectrique en réalisant un alliage avec le composé piézoélectrique BaTiO₃ qui est de la même famille, un alliage sous forme chimique Ba_(x)Ca_(1-x)TiO₃ appelé simplement BCT.

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, optiques et piézoélectriques du matériau pérovskite CaTiO_3 . Cette étude a été réalisée via le code de calcul Wien2k, on se basant sur l'approximation GGA et la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées du potentiel complet (*FP-LAPW*) :

Les résultats obtenus pour les propriétés structurales : paramètres de maille a , b , c et les paramètres internes sont en bon accord comparé à d'autres résultats de travaux théoriques et expérimentaux. Les propriétés électroniques et grâce à la structure de bande nous ont permis de confirmer que la bande interdite est directe et de valeur de 2,34 eV (529.84 nm) ce qui rend ce matériau utilisable pour les dispositifs optoélectroniques dans le visible. Les propriétés optiques montrent que le matériau est bien actif dans la région visible. Pour les propriétés piézoélectriques nous avons obtenu un coefficient piézoélectrique très faible on peut dire même négligeable ce qui confirme les propriétés piézoélectriques de ce matériau qui appartient au piézo-céramiques dures (dureté de 5,5) , ce qui nous permet de conclure que les piézo-céramiques douces sont plus indiquées pour les applications nécessitant de bonnes performances (grandes déformations, forts coefficients de couplage) mais en conditions ordinaires, tandis que les piézo-céramiques dures comme le CaTiO_3 bien que présentant des performances moindres, pourront être utilisées dans des conditions de hautes températures, fortes puissances, etc .

En fin on peut prévoir en perspective l'étude de composés de solutions solides ternaires de formule générale $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3\text{-BaZrO}_3$ qui présentent, pour certaines compositions, une réponse piézoélectrique géante.

Bibliographies :

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. K. vasnicka and J. Luitz, WIEN2K, 3, 1 (2001).
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [3] J. P, Perdew and Y. Wang, phys Rev. B. 45, 13244 (1992).
- [4] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 5390.
- [5] SATOSHI SASAKI, CHARLES T. PREWITT AND JAY D. BASS AND WALTER A. SCHULZE , « Acta Cryst ». (1987). C43, 1668-1674
- [6] K. Parlinski, Y. Kawazoe, and Y. Waseda, J. Chem. Phys. 114, 2395 (2001); doi: 10.1063/1.1337057
- [7] D.R. Penn, Phys. Rev 128, 2093 (1962).