

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique
Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès



THESE

Présentée à la faculté des sciences
Département de Physique
Pour l'obtention du diplôme de
Doctorat ès Science

Option : Matériaux Magnétiques

Par

Mr. KOURDASSI ALI

Nomenclature

Abréviations les plus couramment utilisées :

DFT Théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory*)

LDA Approximation de la densité locale (*Local Density Approximation*)

LSDA Approximation de la densité de spin locale (*Local Spin Density Approximation*)

GGA Approximation du gradient généralisé (*Generalized Gradient Approximation*)

APW Onde plane augmentée (*Augmented Plane Wave*)

PW Onde plane (*Plane Wave*)

ZB Zone de Brillouin (*Brillouin zone*)

EXC Energie d'échange-corrélation (*Exchange-Correlation energy*)

EOS Equation d'état (*Equation of state*)

B_0 Module de compressibilité (*Bulk modulus*)

B'_0 Dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité

EF Energie de Fermi (*Fermi energy*)

Eg Bande interdite (*Energy band gap*)

DOS Densité d'états (*Density of states*)

TDOS/PDOS Densité d'états totale/partielle (*Total/Partial density of states*)

SG Groupe d'espace (*Space Group*)

G Module de cisaillement (*Shear modulus*)

E Module de Young (*Young Modulus*)

ζ Coefficient de Poisson (*Poisson coefficient*)

C_{ijkl} Tenseur des constantes élastiques

S_{ijkl} Tenseur des constantes de déformabilités

A_Z Facteur d'anisotropie de Zener (*Zener anisotropy factor*)

A_E Facteur d'anisotropie de Every (*Every anisotropy factor*)

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 5.1: *Paramètres structuraux d'équilibre (à 0 GPa et 0 K) ; paramètre de maille a , la*

densité et distances interatomiques d , pour GeNCa_3 , SnNCa_3 et PbNCa_3 . 125

Tableau 5.2: *Volume d'équilibre V_0 , énergie totale E_{tot} , module de compressibilité B_0 et sa*

première dérivée par rapport à la pression B'_0 pour GeNCa_3 , SnNCa_3 et PbNCa_3 , obtenus par

lissage des équations d'états $E(V)$ et $P(V)$ (les valeurs entre parenthèse) via les équations

d'état de Birch et de Birch-Murnaghan. 126

Tableau 5.3: Densités d'états totales (TDOS) et atomiques (PDOS) au niveau de Fermi $N(E_F)$

(en états/eV/maille) pour $GeNCa_3$, $SnNCa_3$ et $PbNCa_3$, calculées à 0 GPa avec GGA et LDA

133

Tableau 5.4: Charges partielles et totales et charges transférées pour $GeNCa_3$, $SnNCa_3$ et

$PbNCa_3$, issues de l'analyse de population de Mulliken. 137

Tableau 5.5: Densités d'états électroniques totales (TDOS) et atomiques (PDOS) $N(E_F)$ (en

états/eV/maille), calculées pour $GeNCa_3$, $SnNCa_3$ et $PbNCa_3$ à 40 GPa avec GGA et LDA.

143

Tableau 5.6: Effet de la pression sur le transfert de charges inter-atomes pour $GeNCa_3$,

$SnNCa_3$ et $PbNCa_3$; les résultats sont obtenus à partir des calculs GGA. 144

Tableau 5.7: Constantes élastiques C_{11} , C_{44} , C_{12} , C' et facteur d'anisotropie de Zener AZ

pour $GeNCa_3$, $SnNCa_3$ et $PbNCa_3$, calculées en utilisant la GGA et LDA à 0 GPa. 148

Tableau 5.8: Vitesses d'ondes élastiques anisotropes (en m/s) suivant différentes directions de

propagation pour $GeNCa_3$, $SnNCa_3$ et $PbNCa_3$, calculées avec la GGA et LDA. 150

Tableau 5.9: Modules d'élasticité isotropes ; BR , BV , BH , GR , GV , GH , E et σ pour $GeNCa_3$,

$SnNCa_3$ et $PbNCa_3$, calculés à 0 GPa utilisant GGA et LDA. 152

Tableau 5.10: Densité ρ (en g/cm³), vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne

CHAPITRE 1

Introduction générale

1.1 Contexte général

À l'origine, la pérovskite est un minéral composé d'oxyde de calcium et de titane de formule CaTiO_3 . Il fut découvert par Gustav Rose en 1938 dans les Montagnes d'Oural, Russie, qui le nomma pérovskite en hommage au minéraliste russe, le comte Lev Aleksevich von Perovski. Le nom de pérovskite a ensuite été étendu à l'ensemble des oxydes de formule générale ABO_3 présentant la même structure [1]. Actuellement le nom pérovskite est employé communément pour nommer un groupe spécifique de matériaux ternaire de formule générale ABX_3 , où A dénote un cation de taille relativement grande et de charge basse comme les terres rares, les alcalinoterreux ou les métaux alcalins, B est un cation de petite taille, généralement un métal de transition, et X est plus souvent un anion simple comme l'oxygène, l'halogène et l'hydrogène. La famille des pérovskites possède un très haut degré de flexibilité compositionnelle. Dans le cas des pérovskites à base d'oxygène, A peut être occupé par les cations M^+ (Na, K), M^{2+} (Ca, Sr, Ba) ou M^{3+} (Fe, La, Gd), et le site B peut être occupé par M^{5+} (Nb, W), M^{4+} (Ce, Zr, Ti) ou M^{3+} (Mn, Fe, Co, Ga).

Par suite aux différentes possibilités de combinaisons chimiques, les matériaux pérovskites présentent une variété de propriétés physico-chimiques : d'un isolant à grand gap à un ferroélectrique jusqu'au supraconducteur, comme ils présentent aussi une large gamme d'instabilité structurale et d'autres propriétés physiques intéressantes comme la conduction ionique, transition isolant→métal et métal→isolant, changement de structure sous pression et température, propriétés diélectrique et optique,... etc. Ces différentes propriétés, rendent les matériaux pérovskites très utiles dans différentes applications technologiques : dans l'électrooptique, les guides d'ondes, les fréquences laser et les cellules de mémoire de haute capacité [2,3], les cristaux laser (laser-host crystals), les

capteurs d'oxygène à haute température, les condensateurs de haute tension (high-voltage capacitor), les matériaux piézoélectriques dans les déclencheurs piézoélectriques,... etc. [4-6]. Les propriétés remarquables des pérovskites et ses diverses applications technologiques font des pérovskites un domaine de recherche vivant, fertile et attirant des chercheurs chimistes et physiciens.

1.2 Objectif de la thèse

Grâce à l'accroissement rapide et continue de l'outil informatique et le développement de nouveaux algorithmes plus performants, contribuant à l'évolution des techniques de modélisation numérique des matériaux à l'échelle atomique, il devient possible aujourd'hui de caractériser avec une grande précision différentes propriétés de nombreux matériaux en appliquant des méthodes basées sur les lois fondamentales de la mécanique quantique et de l'électrostatique. En particulier, les simulations quantiques de premiers principes « *ab-initio* » employant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, *Density Functional Theory*) développée par Hohenberg-Kohn [58] et Kohn-Sham [59] permettent d'explorer et modéliser avec des précisions croissantes une large gamme de propriétés physico-chimiques de la matière sans besoin de données expérimentales, i.e., sans paramètres ajustables, a priori des systèmes étudiés. La plus importante caractéristique de la modélisation de premier principe à base de DFT est qu'elle peut explorer le comportement physicochimique de la matière dans des conditions extrêmes inaccessible à l'expérience. Leur caractère prédictif autorise finalement les simulations quantiques à prédire de nouveaux matériaux, dans l'attente de la confirmation par l'expérience.

La simulation numérique des propriétés physico-chimiques des matériaux de tous types par l'intermédiaire des calculs de structure électroniques est actuellement un domaine de recherche extrêmement actif. La plupart des progrès récents dans ce domaine est due à la réussite de l'approximation de la densité

locale (LDA) de la DFT dans la description des systèmes à plusieurs électrons. Une des techniques les plus efficaces pour effectuer des calculs de structure électronique et de l'énergie totale au sein de la DFT est la méthode LMTO (Linear muffin-tin orbital) , que nous avons utilisé pour réaliser la présente étude.

L'objectif principale du travail de recherche mené au cours de cette thèse, réalisé au sein du laboratoire de des Matériaux Magnétiques, Faculté des Sciences exactes, Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbés, sous la direction de Monsieur BENKHETTOU Nour-Eddine et Monsieur RACHED Djamel, est l'étude modélisatrice en utilisant la méthode LMTO (Linear muffin-tin orbital) des propriétés structurales, élastiques, électroniques, les liaisons chimiques et les propriétés thermodynamiques de deux matériaux pérovskite BiAlO_3 et BiGaO_3 . Dans cette étude, les différentes propriétés étudiées pour ces matériaux investis ont été examinées sous l'effet de la pression entre 0 et 30 GPa. Les propriétés thermodynamiques ont été explorées dans la gamme de température 0 – 1000 K en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye moyennant le programme GIBBS [61].

1.3 Structuration de la thèse

La suite du présent manuscrit est divisée en deux parties. La première incluant les chapitres 1,2 et 3, décrit le cadre théorique dans lequel a été effectuée cette étude. Dans le premier chapitre sont présentés les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la méthode employé pour résoudre le problème électronique résultant de l'introduction de l'approximation de Born-Oppenheimer sur l'équation de Schrödinger multi-corps, et les approximations utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation. Le second chapitre décrit la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (LMTO) qui jouent un rôle très important pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité pour un système de matière condensée. Cette approche est caractérisée par deux points :

1- L'utilisation des fonctions de base d'atome centré qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.

2- L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base à proximité de chaque noyau.

. Le troisième chapitre rapporte une description des différentes propriétés des matériaux pérovskite

La deuxième partie de ce manuscrit est le chapitre 4, qui portent sur la présentation des différents résultats obtenus en utilisant les méthodes décrites dans la première partie. Il est consacré à la présentation les résultats obtenus concernant les propriétés structurales, électroniques, mécaniques et thermodynamiques des composés BiAlO_3 , BiGaO_3 .

Bibliographies

- [1] Eduardo Caetano Camilo de Souza, Reginaldo Muccillo, *Materials Research*. 13 (3) (2010) 385.
- [2] V.E. Henrick, P.A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides*, Cambridge University Press, New York, 1994.
- [3] O. Auciello, J.F. Scott, R. Ramesh, *Phys. Today* 51 (7) (1998) 22.
- [4] S. Lin, Z. Xiu, J. Liu, F. Xu, W. Yu, J. Yu, G. Feng, *J. Alloy. Compd.* 457 (2008) L12.
- [5] E. Mete, R. Shaltaf, S. Ellialtuglu, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 035119.
- [6] V.M. Longo, L.S. Cavalcante, A.T. de Figueiredo, L.P. Santos, E. Longo, J.A. Varela, J.R. Sambrano, C.A. Paskocimas, F.S. De Vicente, A.C. Hernandez, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 091906.

CHAPITRE 4
ÉTUDE DES PEROVSKITES
BiAlO₃ et BiGaO₃

4.1 Introduction

Les pérovskites BiAlO_3 et BiGaO_3 sujet de ce chapitre ont été élaborés par Hai Wang et ces collaborateurs en 2007 [1]. L'étude effectuée par Wang et ces collègues, a révélé que BiAlO_3 et BiGaO_3 adoptent la structure pérovskite cubique simple à une température de 820 K avec un paramètre de réseau égal respectivement 3.723, 3.818 Å. la structure électronique calculé de BiAlO_3 et BiGaO_3 à pression nulle en se basant sur la méthode des ondes planes augmentées (LAPW-LDA). Ces auteurs ont montré un caractère semi-conducteur pour ces matériaux avec gap indirecte MX de largeur 1.57 et 1.34 respectivement. Cependant, d'autres propriétés de ce composé telles que les propriétés mécaniques, les propriétés de liaisons interatomiques et les propriétés thermodynamiques restent encore inexplorées. Ainsi, dans notre recherche bibliographique, nous n'avons rencontré une étude théorique pour le matériau BiAlO_3 faite par A. Bouhemadou mais pas une étude expérimentale. Ainsi, le présent chapitre est consacré à l'analyse des résultats obtenus de nos calculs des propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques de BiAlO_3 et BiGaO_3 sous l'effet de la pression et de la température.

4.2 Propriétés structurales

Comme nous l'avons signalé précédemment, les pérovskites BiAlO_3 et BiGaO_3 adoptent la structure pérovskite cubique simple (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$, numéro 221) décrite par $a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. La maille élémentaire de cette structure contient une seule molécule. Dans cette structure, L'atome Bi est situé à (0, 0,0), l'atome M (Al-Ga) au (0.5, 0.5, 0.5) et l'atome de O à (0,0.5, 0.5) respectivement.

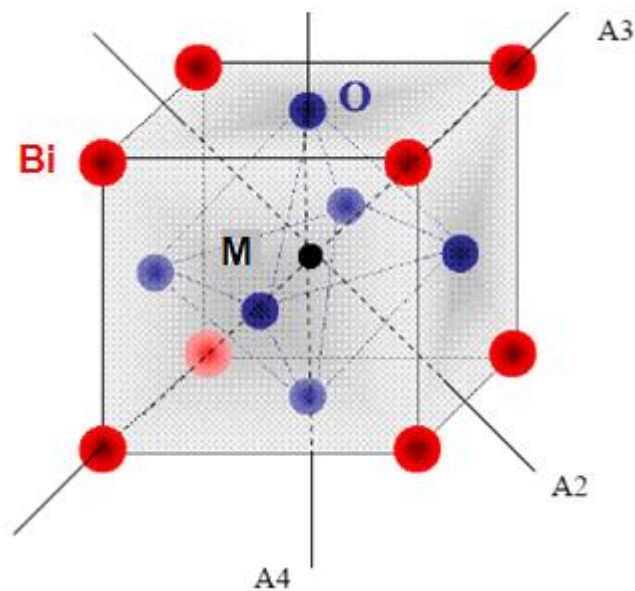


Figure 4.1: Structure de BiMO_3 comme un prototype de la structure pérovskite cubique simple

4.2.1 Propriétés structurales à pression nulle

Dans un premier temps, nous avons calculé les paramètres structuraux de BiAlO_3 et BiGaO_3 à 0 GPa et 0 K. Les résultats de l'optimisation des géométries des deux matériaux utilisant la méthode LDA, sont rapportés dans le tableau 4.1. Les valeurs obtenues par d'autres calculs sont données aussi dans le tableau 4.1 pour la comparaison. Comme le montre le tableau, nos valeurs de paramètres de maille obtenues par LDA sont en parfait accord avec la valeur obtenue par la référence [1-3]. Les différences entre nos valeurs calculées et les autres valeurs des différents auteurs cités précédemment, peut être expliquées par l'utilisation des différentes formes d'énergie d'échange et de corrélation, et aussi aux différents codes de calcul.

Ces derniers ont utilisé la méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW) avec la LDA [1-2] et GGA [3].

4.2.2 Équation d'état des matériaux BiAlO₃ et BiGaO₃

Les figures 4.2 et 4.3 illustrent les diagrammes des équations d'états énergie volume, $E(V)$, de BiAlO₃ et BiGaO₃ respectivement, obtenues dans le cadre des de l'approximation LDA. Afin de déterminer le module de compressibilité B_0 et sa première dérivée par rapport à la pression B'_0 des deux pérovskites à l'équilibre (i.e., à 0GPa et 0 K), on a ajusté les diagrammes $E(V)$ obtenus avec la LDA par l'équation d'état de troisième ordre de Birch [3] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{9B_0V_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B' + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\},$$

où E_0 et V_0 sont respectivement l'énergie totale et le volume d'équilibre à pression et température nulles. Les valeurs de B_0 , B'_0 , obtenues dans l'approximation LDA, sont données sur le tableau 4.1

Material	Reference	$a_0(\text{Å})$	$B_0(\text{GPa})$	B'_0
BiAlO ₃	Nos calculs	3.75	217.99	4.36
	Autre calculs [2]	3.723	218.5	4.15
	[3]	3.802	188.5	4.27
	[1]	3.715	218.9	4.36
BiGaO ₃	Nos calculs [2]	3.83	205.72	4.02
	Autre calculs [3]	3.818	206	4.67
	[1]	3.816	218	4.41
		3.83		

Tableau 4.1: constante d'équilibre du réseau a_0 , le module de rigidité B_0 et sa dérivée première B' , avec la comparaison des résultats théoriques disponibles.

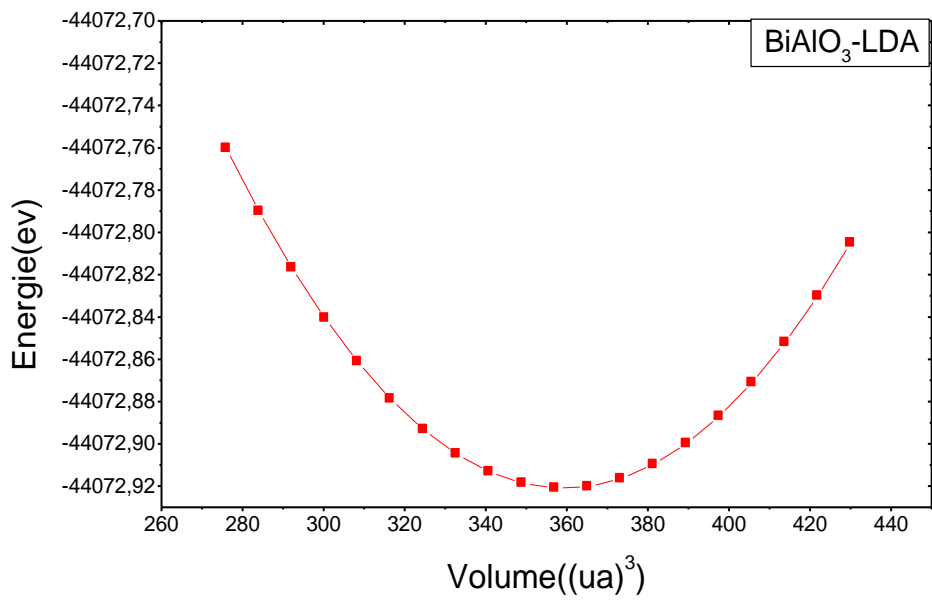


Figure 4.2 : variation de l'énergie totale de BiAlO₃ en fonction du volume

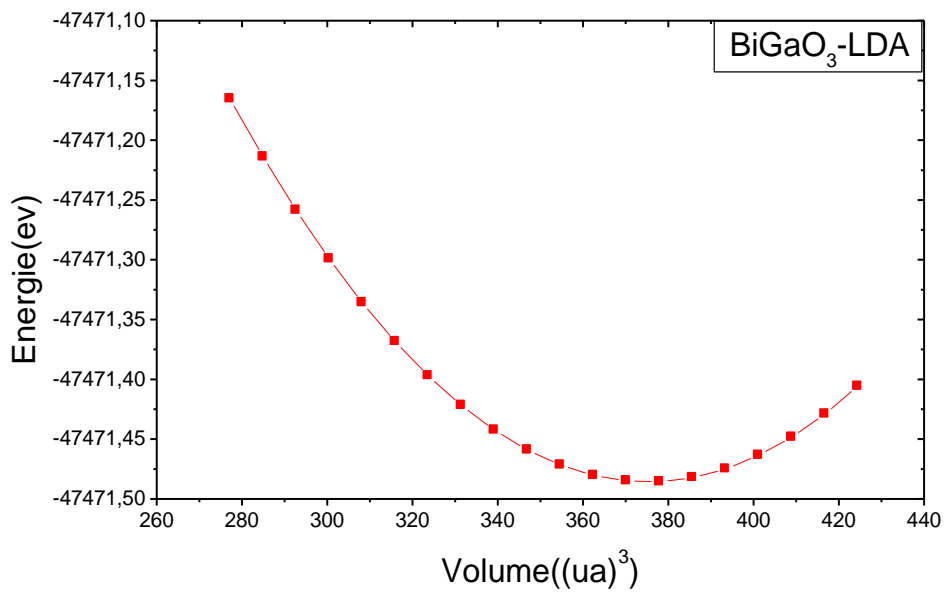


Figure 4.3 : variation de l'énergie totale de BiGaO₃ en fonction du volume

4.3 Propriétés électroniques

La structure de bandes électroniques des solides révèle les valeurs propres associées aux bandes de conduction et de valence suivant des directions spécifiques dans la zone de Brillouin d'une structure particulière de cristal. Une des raisons les plus importantes pour calculer la structure de bandes électroniques est de déterminer la bande interdite (le gap d'énergie), i.e., la différence entre les valeurs des énergies de la bande de valence supérieure et le bande de conduction inférieure, car cela peut donner une idée sur les utilisations potentielles pour des applications de dispositifs optiques.

Dans le but d'explorer la structure électronique et le caractère des liaisons atomiques de BiAlO_3 et BiGaO_3 , nous avons calculé, à pression nulle ainsi que sous l'effet de la pression, leurs structures de bandes électroniques, densités d'états électroniques totales (TDOSs) et partielles (PDOSs), ainsi que les distributions de charges électroniques de valence en utilisant la méthode LDA

4.3.1 Propriétés électroniques à pression nulle

4.3.1.1 Structure de bandes électroniques

Les figures 5.8, 5.9 et 5.10, représentent les structures de bandes électroniques de BiAlO_3 et BiGaO_3 suivant les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin associée à la structure cubique simple, calculées à 0 GPa avec les paramètres de maille obtenus par la méthode LDA. Les spectres de la structure de bandes électroniques sont complétés par les diagrammes des densités d'états électroniques totales correspondantes. Une première comparaison entre les spectres de structure de bandes donnés sur les figures 5.8, 5.9 et 5.10, révèle une topologie similaire pour l'ensemble des deux pérovskites dans la fenêtre considérée pour l'énergie [-20 ; 20eV] et [-23 ; 7eV] respectivement un caractère semi-conducteur avec un maximum de valence (VBM) situé au point M et le minimum de bande de conduction (CBM) au point

X résultant dans une largeur de bande interdite indirecte (MX). La largeur de bande calculée MX est égale à 1,05 et 0,881 eV respectivement qui est légèrement plus petit que les autres valeurs (1,57 et 1,34 eV) obtenus par Wang et ses collègues à l'aide de la méthode (FP-LAPW) [20, 21]. Cette erreur essentiellement due à la négligence des corrections à l'énergie d'échange et de corrélation en raison des inhomogénéités de la densité de charge électronique.

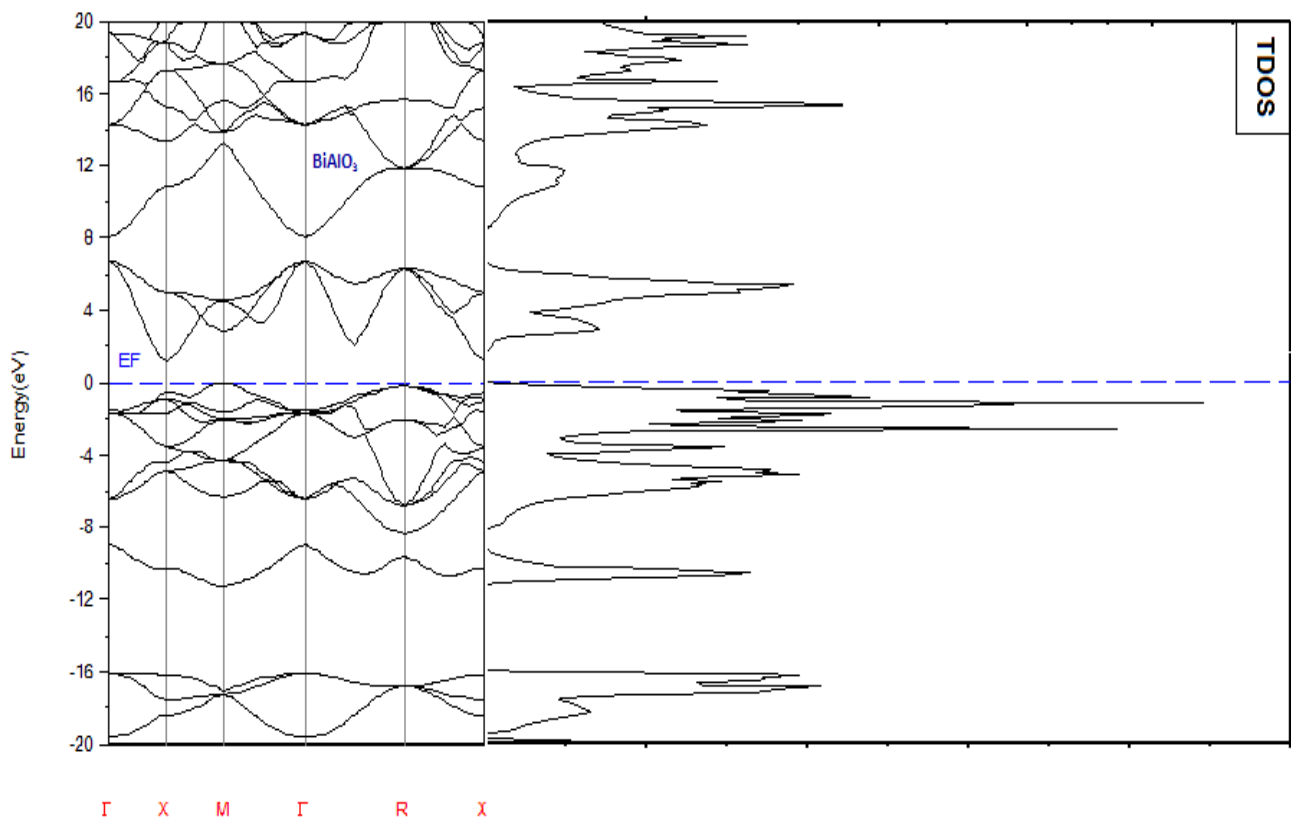


Figure 4.4 : structure de bandes et densité d'état (DOS) total de BiAlO₃

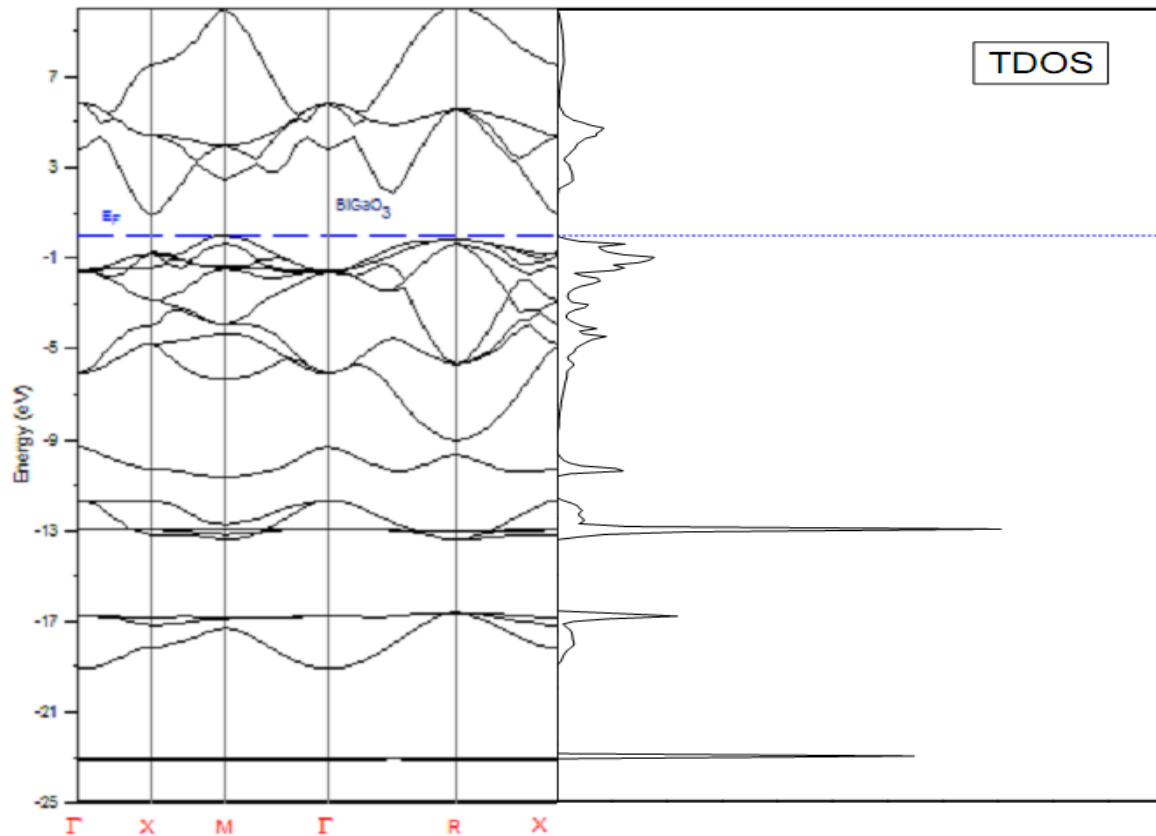


Figure 4.5: structure de bandes et densité d'état (DOS) total de BiGaO_3

4.3.1.2 Densité d'états électroniques

Afin de déterminer l'origine des quatre parties entièrement séparées qui caractérisent la structure de bandes électroniques de nos matériaux dans la fenêtre considérée pour l'énergie, nous avons calculé les densités d'états électroniques totales (TDOS : total density of state) ainsi que les densités d'états partiels (PDOS : partiel density of state). Sur les figures 5.11, 5.12 et 5.13, nous présentons les diagrammes de densités d'états obtenus par la méthode LDA.

Pour BiAlO_3 Nous distinguons les bandes inférieures contiennent

Les états Bi-6s et O-2s situés à -18,5 et -9,25 eV en dessous du niveau de Fermi respectivement. La partie supérieure de bandes de valence avec un largeur de 7,5 est principalement dérivés de l'orbitale O-2p avec un certain mélange des états

Bi et Al la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par un intervalle de bande. au delà de cet écart une domination pour les états Al avec la contribution des états O-2p, nous remarquons une forte hybridation entre Al-O en raison de la même configuration électronique

Pour BiGaO₃ Nous distinguons quatre régions, dans la région de valence les Etats de l'énergie de -23,13 eV à -23 eV consistera principalement des Etats Bi-5d. La deuxième région bandes d'énergie entre -9 eV et -16,71 eV est essentiellement dominé par O-2s; avec une contribution mineure des Etats Ga-3d. La troisième à environ -13,33 eV se composent de Ga-3d a montré un pic aigu en raison de son fort caractère de localisation, et à environ -10,23 eV est dominé par Bi-6s avec un mélange mineur de O 2s, 2p états. Les quatre régions; qui va -9 eV à l'énergie de Fermi correspond aux Etats O-2p avec des contributions des états Bi-6 s / 6p, O-2s. À partir de l'énergie de Fermi, la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par un intervalle de bande. Au-delà de cet écart, la domination est pour les Etats Bi-6p avec la contribution des Etats Ga-4p et nous remarquons une hybridation des Etats Bi-6p et O-2p.

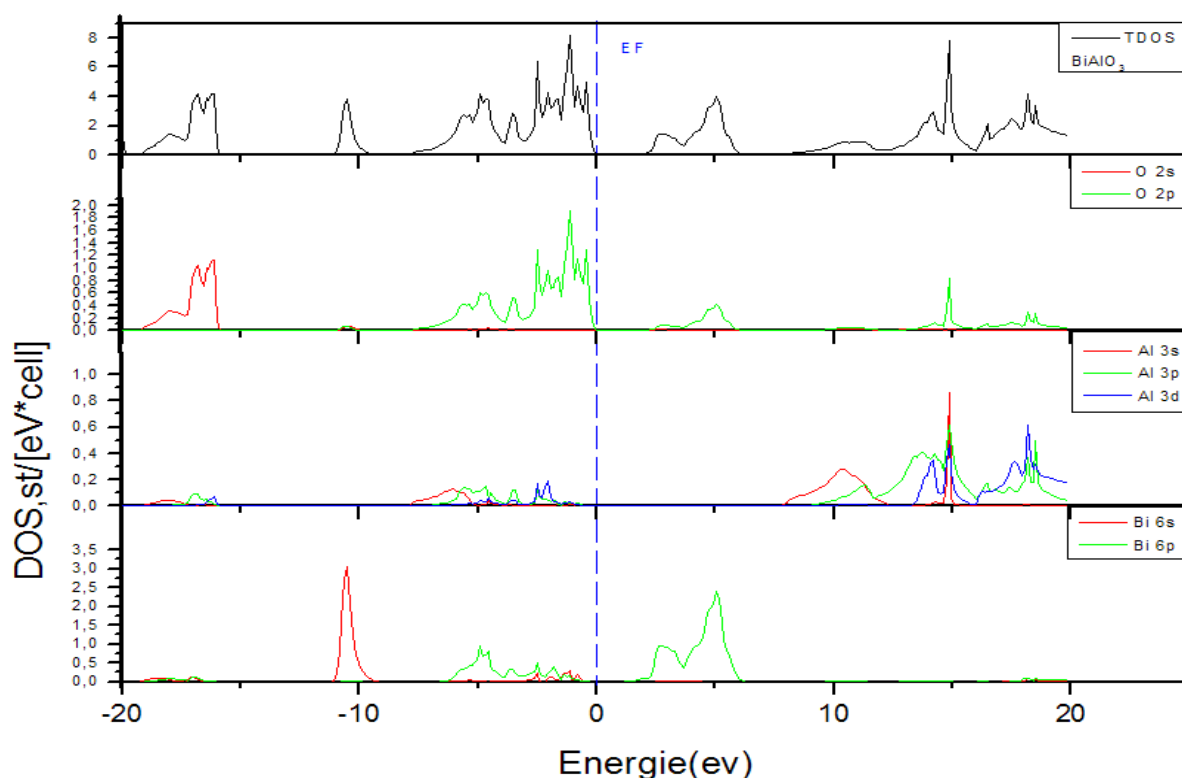


Figure 4.6 : Densité partielle de BiAlO₃

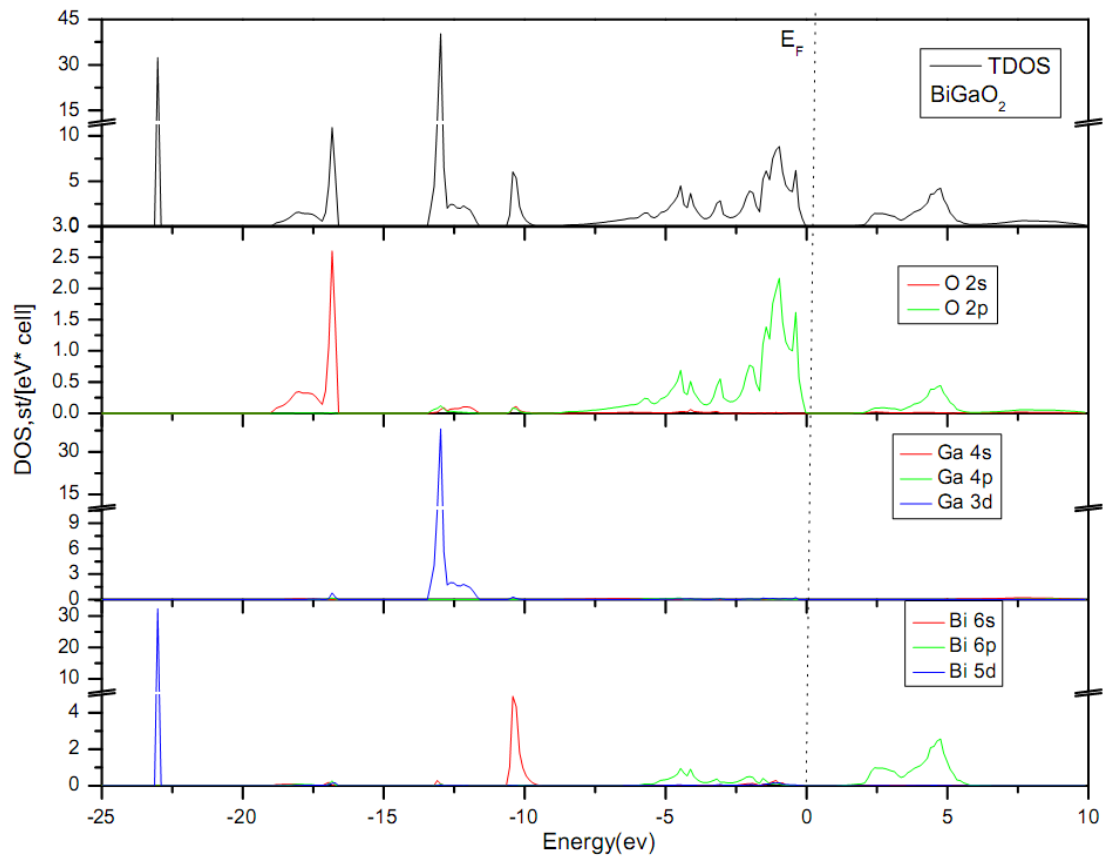


Figure 4.7 : Densité partielle de BiGaO_3

4.3.1.3 Effet de la pression sur les propriétés électroniques

Nous avons également étudié l'effet de la pression (volume) sur les largeurs de bande interdite indirecte (Γ -X, M- Γ , Γ -R et Γ - Γ) de BiAlO_3 et BiGaO_3 obtenus à partir des calculs LDA. Il peut être observé figures 4.8 et 4.9 qu'un comportement semi conducteur caractérise toujours les matériaux étudiés ; même en augmentant la pression, ces matériaux restent toujours des semi conducteurs dans l'intervalle de volume 260 à 420 $\text{u}\text{\AA}^3$.

	M-X	M- Γ	M-R	M-M
BiAlO_3	1.05, 1.57 ^b , 1.41 ^c	6.33	5.93	2.66
dE _g /dV (meV/ \AA^3)	-10.76	-29.54	-25.66	-12.02
dE _g /dP (meV/GPa)	17.66	48.48	42.11	19.73

^bRef[2], ^cRef [3]

Table 4.2: variation des gaps indirects en fonction de la pression et la température de BiAlO_3 dans la structure cubique

	M-X	M- Γ	M-R	M- M
BiGaO₃	0.881, 1.34 ^a , 1.41 ^b	3.83	5.55	2.50
dEg/dV (meV/Å ³)	-7.6	-37.27	-21.91	-9.32
dEg /dP (meV/GPa)	14.0	68.57	40.31	17.14

^aRef[2], ^bRef [3]

Table 4.3: variation des gaps indirects en fonction de la pression et la température de BiGaO₃ dans la structure cubique

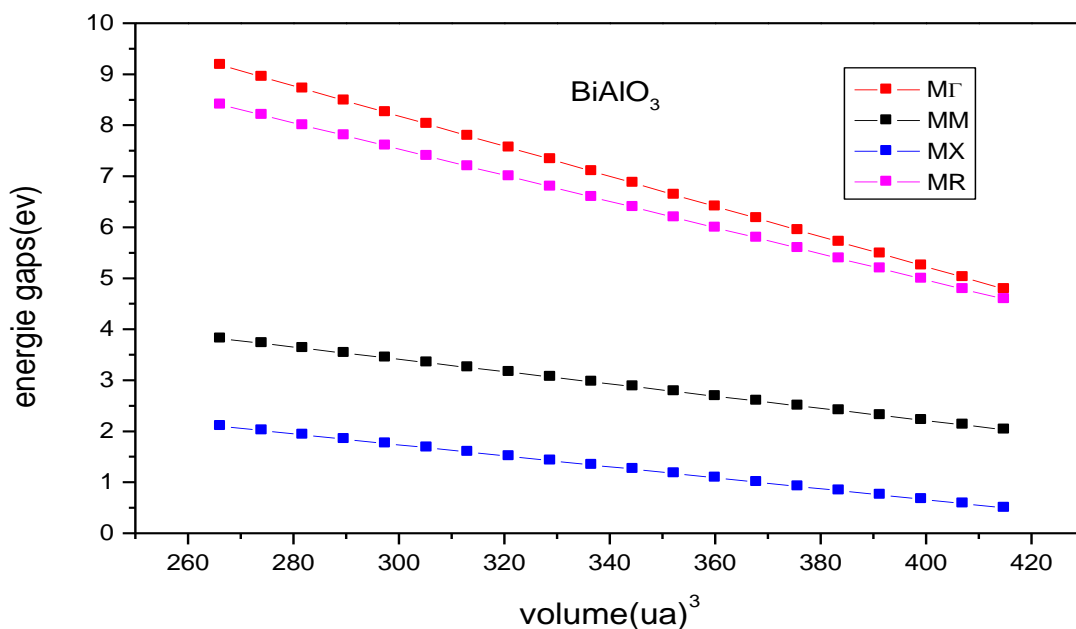


Figure 4.8: variation de l'énergie gaps de BiAlO₃ en fonction du volume

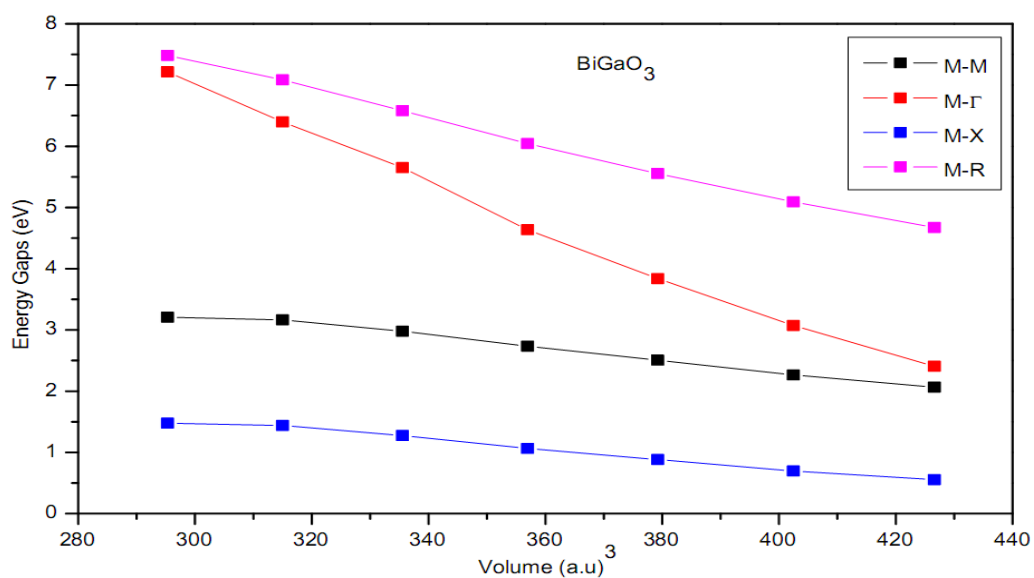


Figure 4.9: variation de l'énergie gaps de BiGaO₃ en fonction du volume

4.4 Propriétés mécaniques de BiAlO_3 et BiGaO_3

4.4.1 Introduction

Les propriétés élastiques des matériaux solides ont une signification considérable en science et en technologie. Leur mesure apporte des informations concernant les forces liant les atomes ou les ions constituant un solide, les informations qui sont fondamentales pour l'interprétation et la compréhension de la nature des liaisons chimiques dans l'état solide. Par ce que les propriétés élastiques décrivent le comportement mécanique des matériaux, leur étude est également importante pour le domaine de l'ingénierie [8]. L'étude des propriétés élastiques présente plusieurs intérêts car elles se rapportent aux diverses propriétés fondamentales de l'état solide telles que : l'équation d'états, les spectres des phonons et elles sont liées thermodynamiquement à la chaleur spécifique, la dilatation thermique, la température de Debye, le point de fusion et le paramètre de Gruneisen. Les constantes élastiques sont très importantes pour la science de la terre, cette importance ressort du fait que les informations principales sur la Terre profonde sont obtenues sismologiquement, et les vitesses d'ondes sismiques sont liées aux propriétés élastiques des roches et des minéraux formant la terre.

Ainsi, les valeurs des constantes élastiques donnent des informations importantes au sujet de l'anisotropie des liaisons interatomiques et la stabilité structurelle [9]. L'élasticité est une propriété générale des matériaux solides qu'est fut énoncée par Hooke en 1660 " *ut tensio sic vis* " : la déformation est proportionnelle à l'effort appliqué, la proportionnalité qu'existe entre l'effet (la déformation) et la cause (la contrainte). Cette proportionnalité comporte que l'effet disparaît si la cause cesse : physiquement, si on décharge, le corps reprend exactement sa forme et ses dimensions d'origine. Dans les matériaux cristallins, la déformation est associée à de légères variations des distances

interatomiques, mais elles entraînent des variations considérables de l'énergie de cohésion. Les propriétés élastiques sont fortement corrélées au type de liaisons entre les atomes car elles déterminent l'énergie de cohésion de la matière, la force nécessaire pour écarter les atomes les uns des autres. En fait, deux facteurs ont un effet particulièrement important sur le comportement élastique des cristaux : les forces qui retiennent les atomes les uns aux autres (liaisons interatomiques), elles agissent comme de petits ressorts qui lient un atome à ces voisins, et la façon dont les atomes sont empilés (l'empilement atomiques) ; ce dernier détermine le nombre de petits ressorts par unité de surface et l'angle selon lequel on les étirées [10]. Les valeurs des modules d'élasticité décrivent la nature de la liaison entre les atomes dans les cristaux (voir la référence [10] pour plus de détails).

4.4.2 Propriétés élastiques à pression nulle

Le comportement élastique d'un monocristal cubique se caractérise complètement par trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} . La constante élastique C_{11} reflète la résistance du cristal à la compression unidirectionnelle suivant les directions principales, i.e. la résistance à la contrainte (compression ou traction) appliquer sur les plans $\{100\}$ suivant les directions $\langle 100 \rangle$. La constante C_{44} représente la résistance à la contrainte de cisaillement appliqué sur le plan (100) suivant la direction [010]. La constante C_{12} n'a pas de signification physique simple mais son combinaison avec d'autres constantes fournit des informations supplémentaires au sujet du comportement élastique des matériaux cubique, comme exemple la constante de cisaillement tétragonal C' , qui présente la résistance à la déformation de cisaillement à travers le plan (110) le long de la direction [110], peut être estimé en combinant entre C_{12} et de C_{11} via la relation : $C'=(C_{11}-C_{12})/2$

Les valeurs de C_{11} , C_{12} , C_{44} et C' , calculées à 0 GPa, utilisant LDA sont

énumérées dans le tableau 4.4. Les matériaux étudiés sont caractérisés par une grande valeur de C_{11} par rapport à C_{12} et C_{44} , signifiant qu'ils sont plus résistants à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	E	G	A_z	ν	λ	μ	ζ
BiAlO ₃ Nos calculs	376.55	138.71	160.39	350.27	142.27	1,34	0,2692	160,82	137,88	0.51
Autres calculs	380 ^a	145 ^a	157 ^a	347 ^a	139 ^a		0.241 ^a			
BiGaO ₃	357.773	129.699	98.306	267.71	104,32	0,86	0,28	136,17	104,32	0.50

Table 4.4 : constante élastique C_{11} , C_{12} , C_{44} (GPa), le module Young et de cisaillement (GPa), les coefficients de Poisson (ν), le facteur d'anisotropie, coefficients de Lamé (μ et λ) et paramètre interne de déformation ζ pour le composé BiAlO₃ et BiGaO₃

4.4.3 Stabilité mécanique

L'un des types les plus communs des instabilités dans les cristaux est l'instabilité dite mécanique, quand une ou plusieurs constantes élastiques (ou de leurs combinaisons spéciales) tendent vers zéro. La considération de la stabilité mécanique de la maille cristalline a été originellement formulée par Born et Huang [11,12], qui ont montré qu'en développant l'énergie interne d'un cristal en une série de puissance (power series) des contraintes, il est possible d'obtenir des critères de stabilité en termes de conditions sur les constantes élastiques, tout en considérant l'énergie positive. Ainsi une condition nécessaire à la stabilité mécanique est que la matrice des constantes élastiques soit positivement définie (critère de Born). Une matrice est positivement définie si les déterminants des matrices d'ordres successifs qui la composent sont tous positifs. La condition de stabilité dynamique ou mécanique d'un réseau implique que la variation d'énergie sous toute petite déformation est positive. Cette condition peut être formulée en termes des constantes élastiques C_{ij} [12].

La stabilité mécanique d'un système cubique nécessite que les trois constantes

élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} obéissent aux conditions de Born suivantes :

$$(C_{11}-C_{12})>0 ; (C_{11}+2C_{12})>0 ; C_{11}>0 ; C_{44}>0$$

et le module de compression B doit satisfaire le critère :

$$C_{12}<B<C_{11}$$

Les valeurs trouvées pour les C_{ij} des deux pérovskites obéissent à ces conditions, indiquant ainsi la stabilité mécanique de la structure cubique pour les matériaux BiAlO₃ et BiGaO₃

4.4.4 Anisotropie élastique

L'anisotropie élastique représente la dépendance de la réponse élastique d'un matériau dans une telle structure cristalline vis-à-vis de la direction de sollicitation. Pour les systèmes cubique, l'anisotropie élastique en cisaillement peut être quantifiée en calculant le paramètre A_E introduit par Every [13] où le rapport de Zener A_Z [14]. Ces deux paramètres sont définis comme suit :

$$A_Z = \frac{2C_{44}}{(C_{11} - C_{12})} \quad A_E = \frac{C_{11} - C_{12} - 2C_{44}}{C_{11} - C_{44}}$$

Pour un système isotrope : $C_{11}-C_{12}=2C_{44}$, ainsi $A_E = 0$ et $A_Z = 1$. Les valeurs de $A_E \neq 0$ et $A_Z \neq 1$, indiquent une anisotropie élastique : la déviation de 0 (pour A_E) et de 1 (pour A_Z) mesure le degré d'anisotropie élastique possédé par le cristal. Si $A_Z < 1$, le cristal est le plus rigide suivant les axes de directions $\langle 100 \rangle$, tandis que pour $A_Z > 1$, le cristal est plus rigide suivant les directions diagonales $\langle 111 \rangle$ [15].

Les valeurs du coefficient d'anisotropie de Zener A_Z , obtenues à 0 GPa pour le cas de BiAlO₃ et BiGaO₃ sont données dans le tableau 4.4. Il a été trouvé que $A_Z \neq 1$ pour les trois composés, indiquant ainsi qu'ils sont élastiquement anisotropes. Pour ces trois matériaux $A_Z > 1$, ce qui indique qu'ils sont plus rigides suivant les directions diagonales $\langle 111 \rangle$

4.4.5 Liaison atomique

Pour les matériaux covalentes et ioniques la relation entre le module de compressibilité et le module de cisaillement est $G = 1.1 B$ et $G = 0.6 B$, respectivement [14, 15]. Les valeurs G / B calculées sont 0,65 pour BiAlO_3 et 0,5 pour BiGaO_3 , qui reflète le caractère de liaison ionique plus dans ces deux composés.

Le coefficient de Poisson ζ , mesure la stabilité du cristal contre le cisaillement, prend formellement des valeurs entre -1 et 0.5 , qui correspondent, respectivement, à la limite inférieure où le matériau ne change pas sa forme et à la limite supérieure quand le volume ne change pas. Pour des systèmes avec une interaction interatomique principalement centrale (i .e. cristaux ioniques), la valeur de n est habituellement près de 0.25 [22]. Pour les matériaux covalents ζ est petit ($\zeta = 0.1$), tandis que pour les matériaux métalliques $\zeta = 0.33$ [23]. Les valeurs de n calculées pour les deux pérovskites BiAlO_3 et BiGaO_3 sont égales à 0.5 , ce qui montre que les liaisons chimiques sont ioniques.

Si nous utilisons le schéma **Blackman** [16] figure 4.10 qui aide à comprendre la liaison interatomique, montrant les conditions d'instabilité que les lignes $C_{12} / C_{11} = 1$ et $C_{44} / C_{11} = 0$. Nos valeurs $C_{44} / C_{11} = 0,42$ et $C_{12} / C_{11} = 0.36$ pour BiAlO_3 et $C_{44} / C_{11} = 0,27$ et $C_{12} / C_{11} = 0.36$ BiGaO_3 sont sur le bas côté de la première partie du diagramme qui montre que nos composés suggère une contribution ionique forte et une faible contribution covalente.

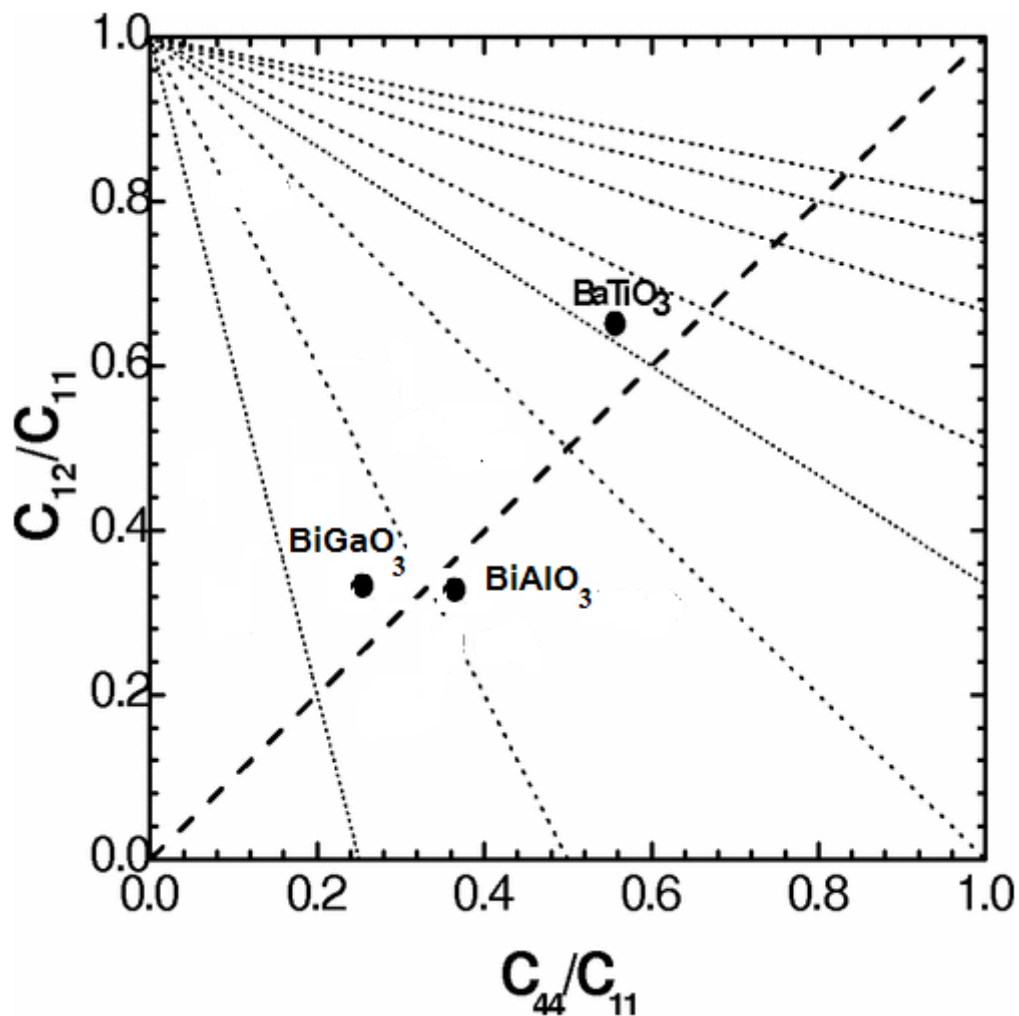


Figure 4.10: le schéma Blackman

4.4.6 Duretés et fragilité

Le concept de dureté a été employé depuis longtemps en tant que un simple moyen de caractériser le comportement mécanique des solides [19]. L'intérêt d'étudier la dureté des matériaux est principalement leur utilisation dans la fabrication des dispositifs pour beaucoup domaines d'applications. Il y a beaucoup d'indications que les dislocations induites pendant la fabrication de ces dispositifs auront plus tard un effet très préjudiciable sur leur comportement opérationnel d'exécution et de dégradation [20].

La microdureté peut être mesurée par plusieurs méthodes, parmi lesquelles : des impressions de Knoop (HK) et de Vickers (HV), les plus généralement employées. Dans ces méthodes, un pénétrateur (indenteur) en diamant est

appliqué sur la surface du corps par une charge donnée et à un taux de chargement donné. Lors du déchargement, la taille de l'empreinte résiduelle d'impression dans la surface est mesurée et relié à un paramètre caractéristique de dureté nommé H [21].

Dans la méthode de Vickers, l'indenteur est formé d'une pyramide à base carrée dont les faces opposées font un angle de 136° . La charge appliquée est comprise entre 1 et 120kgf. Le côté de l'empreinte est de l'ordre de 0,5mm, la mesure s'effectuant à l'aide d'un microscope. Cet essai est appliqué principalement aux métaux, mais peut être également appliqué aux céramiques avec de très faibles charges.

La dureté Vickers peut être calculée comme $H_V = 2 (k^2G)^{0,585} - 3$, qui peut être utilisée pour prédire la dureté d'une variété de matériaux [22]. Cette formule convient assez bien aux données expérimentales.

Nous avons calculé la dureté **Vickers** [23] d'environ $H_V = 18,96$ GPa pour BiAlO_3 et d'environ $H_V = 10,70$ GPa pour BiGaO_3 , de ces résultats, nous pouvons conclure que nos composés sont classés comme matériaux dur de voir que leur dureté ne dépasse pas la valeur de 40 GPa qui définissent matériaux extra-durs.

Pour déterminer si un matériau est fragile (brittle) où malléable (ductile), Pugh [24], a proposé la relation empirique ($B/G=1.75$) reliant le module de compressibilité B au module de cisaillement. Pour $B/G > 1.75$, le matériau est malléable, autrement, pour $B/G < 1.75$, le matériau est fragile.

Dans nos composés le rapport B/G est égal à 1,53 et 1,97 respectivement ce qui indique la fragilité de BiAlO_3 et la ductilité de BiGaO_3 .

D'autres auteurs [18] prennent un rapport plus grand $B/G \geq 2.67$.

Le deuxième critère nous indique que les deux matériaux sont fragiles. Mais il est connu que les pérovskites sont en général fragiles, donc c'est le deuxième critère qui semble le plus probable.

4.4.7 Température de Debye sous pression

On termine notre étude de l'effet de la pression sur les propriétés mécanique par la présentation du comportement la température de Debye sous pression. L'évolution de θ_D avec la pression pour BiAlO_3 et BiGaO_3 est illustrée sur les figures 4.11 et 4.12. Comme le montre ces figures, la température de Debye affiche un comportement sous pression similaire pour les deux pérovskites : il apparait que θ_D augmente linéairement avec la hausse de la pression.

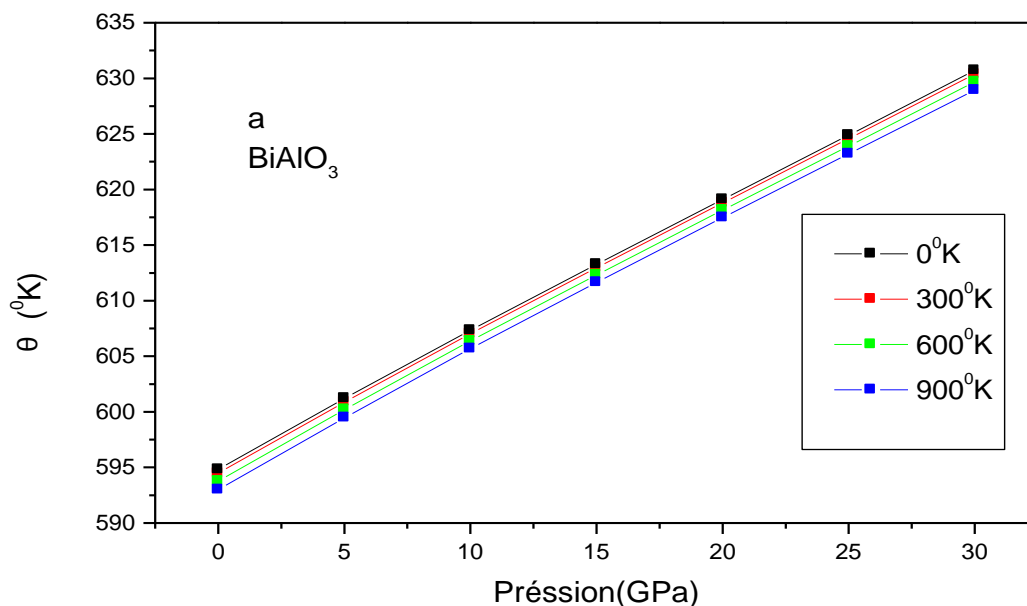


Figure 4.11: variation de la température de Debye de BiAlO_3 en fonction de la pression à température constante

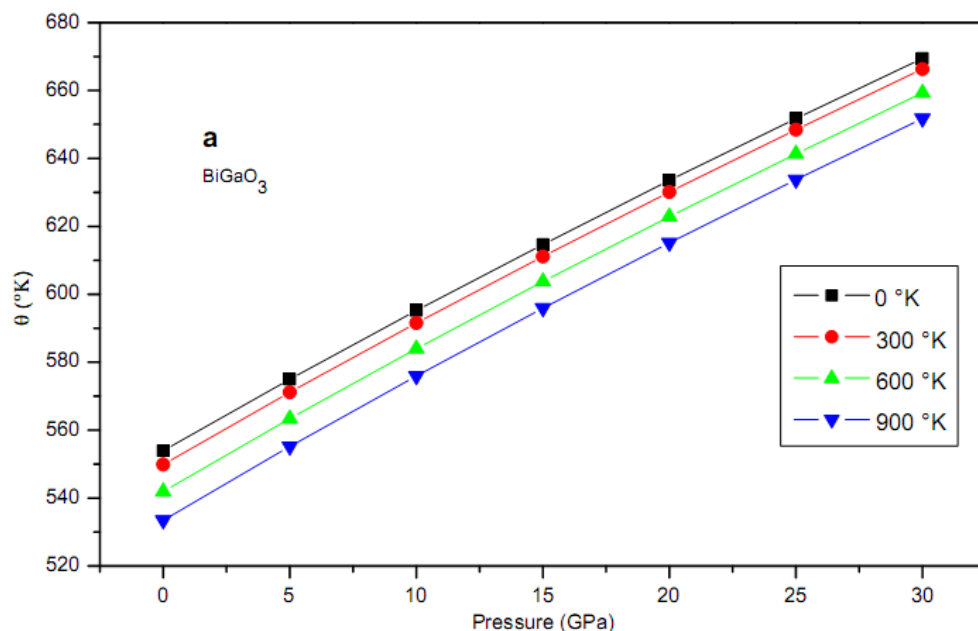


Figure 4.12 : variation de la température de Debye de BiGaO_3 en fonction de la pression à température constante

4.5 Etude des propriétés thermodynamiques

Pour déterminer les propriétés thermodynamiques de BiAlO_3 et BiGaO_3 sous température et pression, nous avons appliqué l'approximation quasi-harmonique de Debye [27-31]. Dans un premier temps, un jeu de calculs de l'énergie totale en fonction du volume ($E-V$) a été performé, dans l'approximation statique. Les résultats sont ensuite ajustés par une équation d'état (EOS) numérique afin de déterminer les propriétés macroscopiques à $P = 0$ GPa et $T = 0$ K, et de dériver les propriétés macroscopiques en fonction de la pression P et la température à partir des relations thermodynamiques standards.

Dans la suite de cette section nous allons présenter et discuter les résultats obtenus concernant l'évolution en fonction de la température jusqu'à 1000 K pour les pressions 0, 10, 20 et 30 GPa du paramètre de réseau a , module de compressibilité B , coefficient de dilatation thermique α , capacité calorifique à volume constant C_v , capacité calorifique à pression constante C_p et la température de Debye θ_D des deux composés BiAlO_3 et BiGaO_3 .

4.5.1 Paramètre de maille sous température

Les graphiques des figures 4.13 et 4.14 représentent la dépendance en température du paramètre du réseau de BiAlO_3 et BiGaO_3 pour les pressions 0, 10, 20 et 30 GPa. Comme la montre les trois figures, le paramètre de maille augmente quasi-linéairement avec la hausse de la température pour les différentes pressions considérées. On comparant entre les graphiques $a(T)$ obtenus à 0, 10, 20 et 30 GPa pour les deux pérovskites, on peut remarquer clairement l'effet considérable de l'augmentation de la pression sur le taux de variation de a en température : le taux de croissance du paramètre de réseau avec la température décroît significativement quand la pression augmente

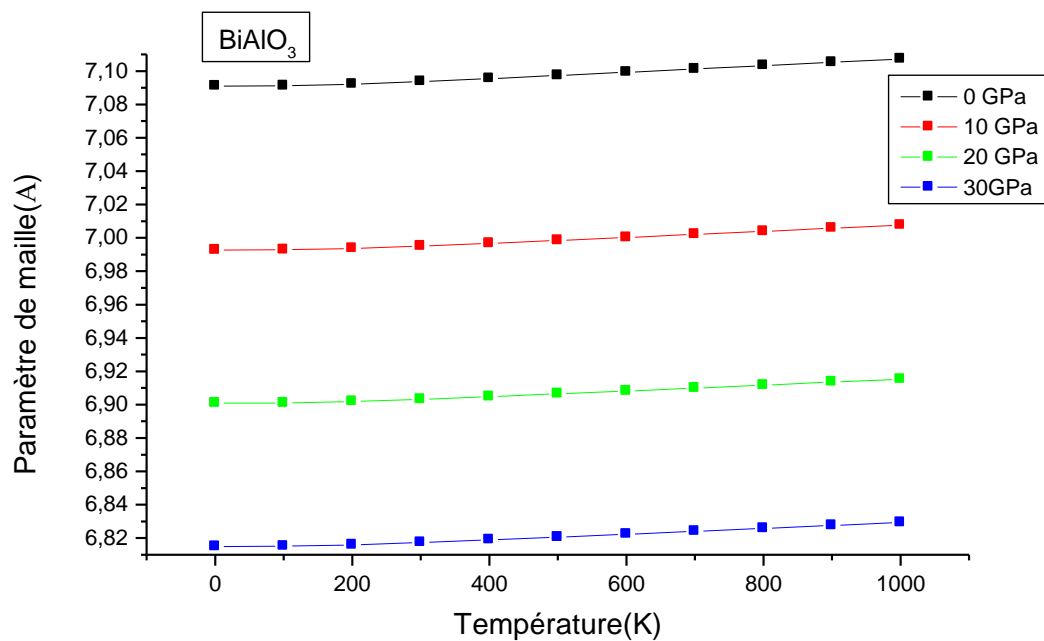


Figure 4.13 : Paramètre de réseau de BiAlO_3 en fonction de température pour 0, 10, 20 et 30 GPa.

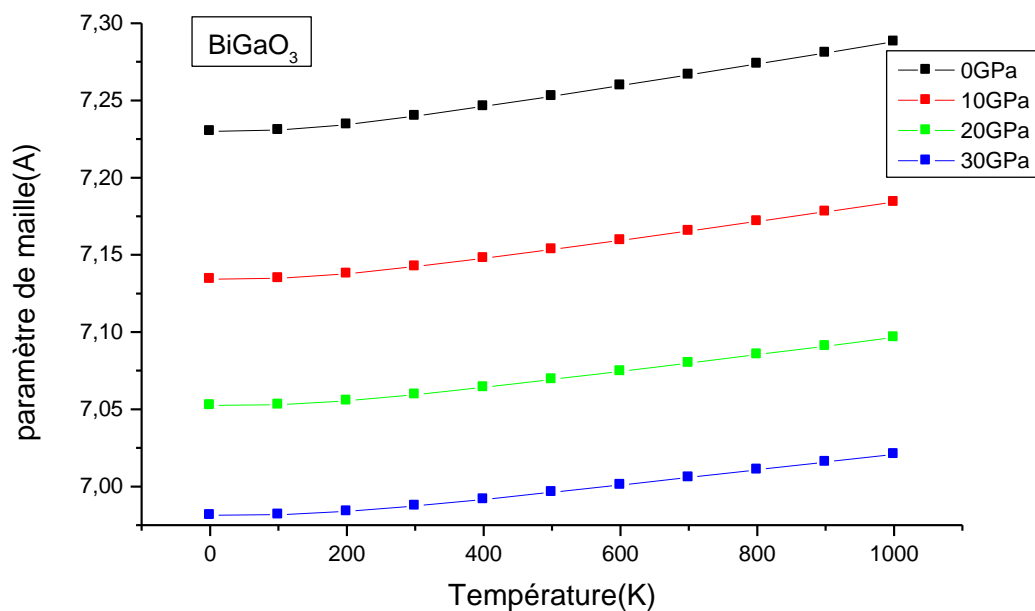


Figure 4.14 : Paramètre de réseau de BiGaO_3 en fonction de température pour 0, 10, 20 et 30 GPa.

4.5.2 Module de compressibilité

Les figures 4.15 et 4.16 montrent la variation du module de compressibilité avec la température à 0, 10, 20 et 30 GPa pour BiAlO_3 et BiGaO_3 respectivement. Il peut être remarqué facilement à partir de ces figures que B décroît graduellement en fonction de la température. Pour des températures $T \geq 100 \text{ K}$, le module de compressibilité B décroît linéairement avec l'augmentation de la température.

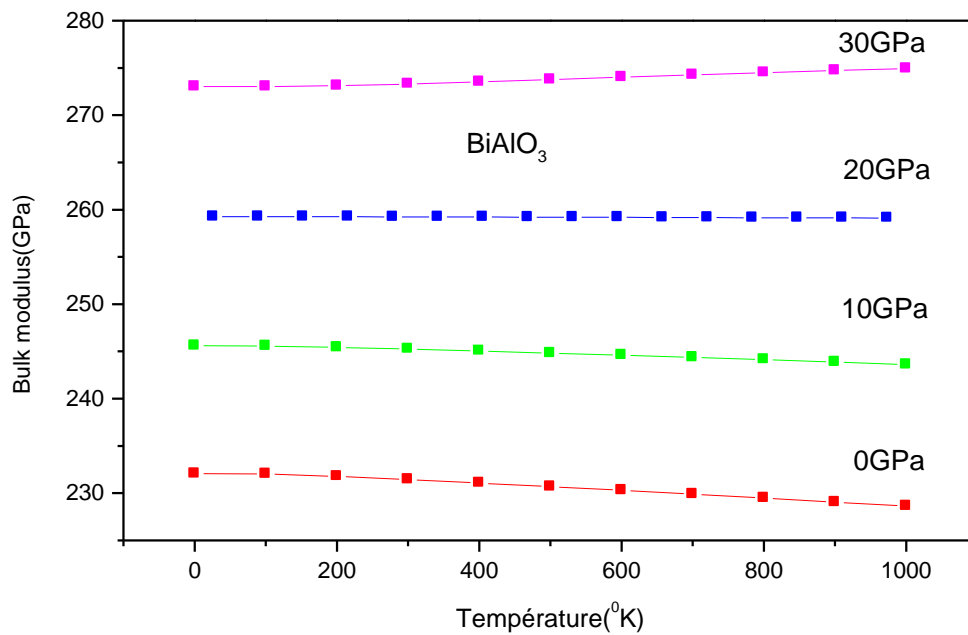


Figure 4.15 : variation de module de compressibilité de BiAlO_3 en fonction de la température à pression constante

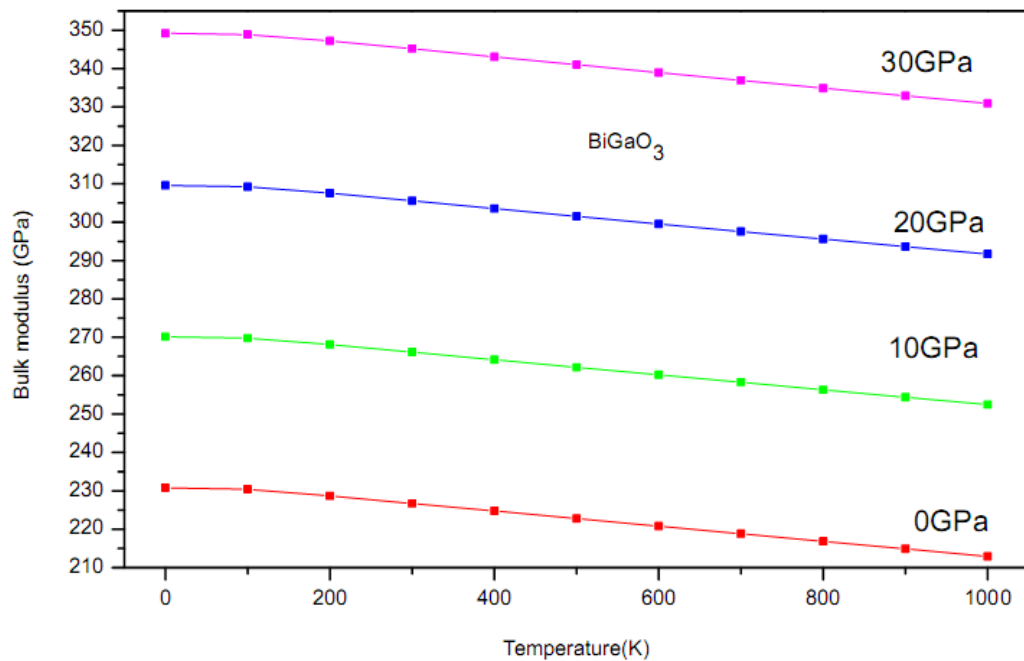


Figure 4.16: variation de module de compressibilité de BiGaO_3 en fonction de la température à pression constante

4.5.3 Coefficient d'expansion thermique

Lorsqu'un atome gagne de l'énergie thermique, elle commence à vibrer car il a un plus grand rayon atomique. Par conséquent, la distance moyenne entre les atomes et les dimensions globales du matériau augmentent [32]. Cela provoque la dilatation thermique. Le coefficient de dilatation thermique linéaire, α , est lié à la force (la dureté) des liaisons atomiques. La liaison atomique forte a comme conséquence une plus petite dilatation thermique et des points de fusion élevée. La variation du coefficient d'expansion thermique α en fonction de la température pour BiAlO_3 et BiGaO_3 est schématisée sur les figures 4.17 et 4.18 respectivement. Ces figures affichent un comportement identique pour le coefficient d'expansion thermique en fonction de la température dans les deux cas BiAlO_3 et BiGaO_3 . Il se trouve que α dépend de tous deux la température et la pression. Le coefficient d'expansion thermique augmente plus rapide en température à pression nulle, tandis que le taux de leur croissance avec la température décroît

considérablement quand la pression augmente comme la montre clairement les figures précitées. À haute pression et haute température, α converge vers une valeur constante. En outre, il peut être remarqué à partir des figures 4.17 et 4.18 qu'à une pression donnée, α augmente très rapidement en fonction de la température entre 0 et 300 K. Par contre au-delà de 300 K, la variation de l'expansion thermique en température s'approche graduellement de la variation linéaire et le taux de leur croissance devient modéré, ce qui signifie que la dépendance en température pour α est faible à haute température.

À 300 K et 0 GPa, l'expansion thermique prend les valeurs 0.716844×10^5 et $2,47801 \times 10^5 \text{ K}^{-1}$ pour BiAlO_3 et BiGaO_3 , respectivement.

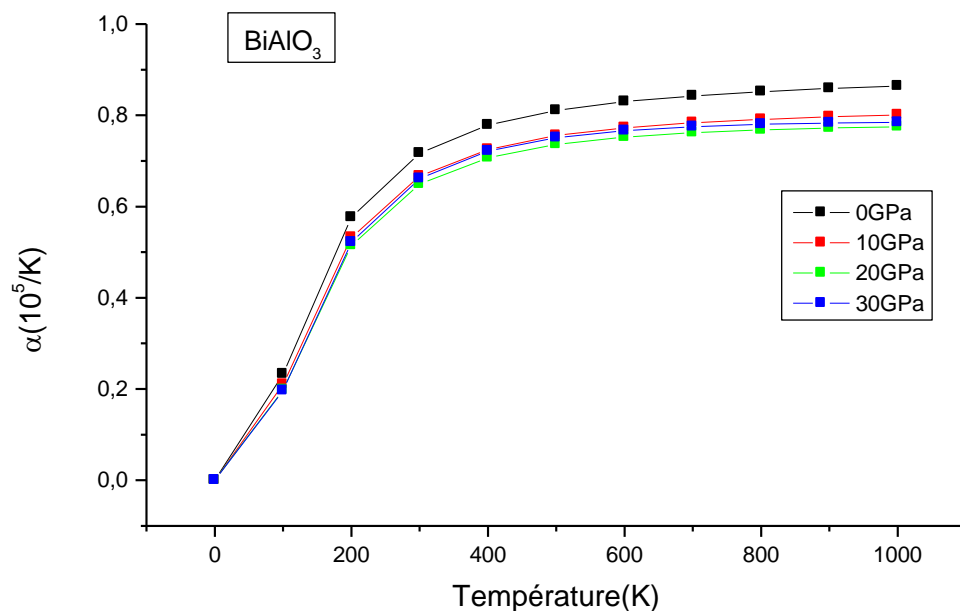


Figure 4.17: Variation du coefficient d'expansion thermique de BiAlO_3 en température à différentes pressions ; 0, 10, 20 et 30 GPa.

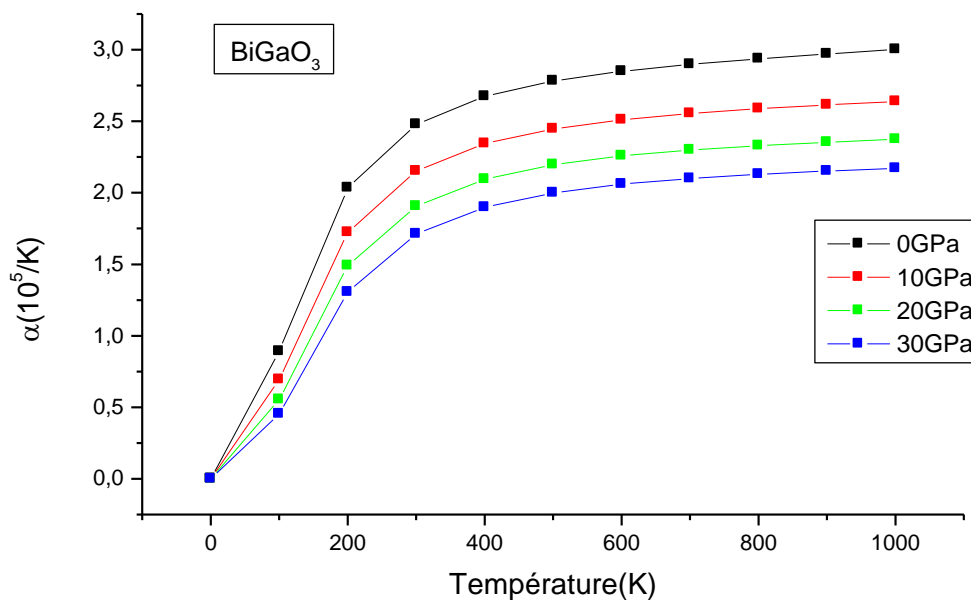


Figure 4.18: Variation du coefficient d'expansion thermique de $BiGaO_3$ en température à différentes pressions ; 0, 10, 20 et 30 GPa.

4.5.4 La capacité calorifique

4.5.4.1 La capacité calorifique à volume constante

La variation de la capacité calorifique à volume constante C_V en fonction de la température à 0, 10, 20 et 30 GPa est schématisée sur les figures 4.19 et 4.20 respectivement pour $BiAlO_3$ et $BiGaO_3$. Il apparaît que C_V affiche le même comportement sous pression et température pour les trois composés. La capacité calorifique C_V des systèmes étudiés, révèle deux comportements différents en fonction T dans la gamme considérée. A basse température, C_V augmente rapidement avec T ; C_V vérifiée la loi en T^3 trouvée expérimentalement pour les basses températures. En revanche, à haute température elle augmente lentement et converge vers la limite de Dulong-Petit ($C_V \approx 3nR = 124.65 J.mol^{-1}K^{-1}$) [23-27]; ce comportement est commun à tous les solides à haute température. Il a été trouvé que pour $T < 700$ K, C_V dépend de toutes deux, la température et la pression ; pour les deux pérovskites, C_V est proportionnelle à T^3 . A basse température, l'augmentation de la pression influe considérablement sur le taux

de changement de C_V en fonction de la température comme le montre clairement les figures 4.19 et 4.20. Les valeurs de C_V obtenues à $T = 300\text{ K}$ et $P = 0\text{ GPa}$ sont égales à $101,10$ et $106,04\text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour BiAlO_3 et BiGaO_3 , respectivement.

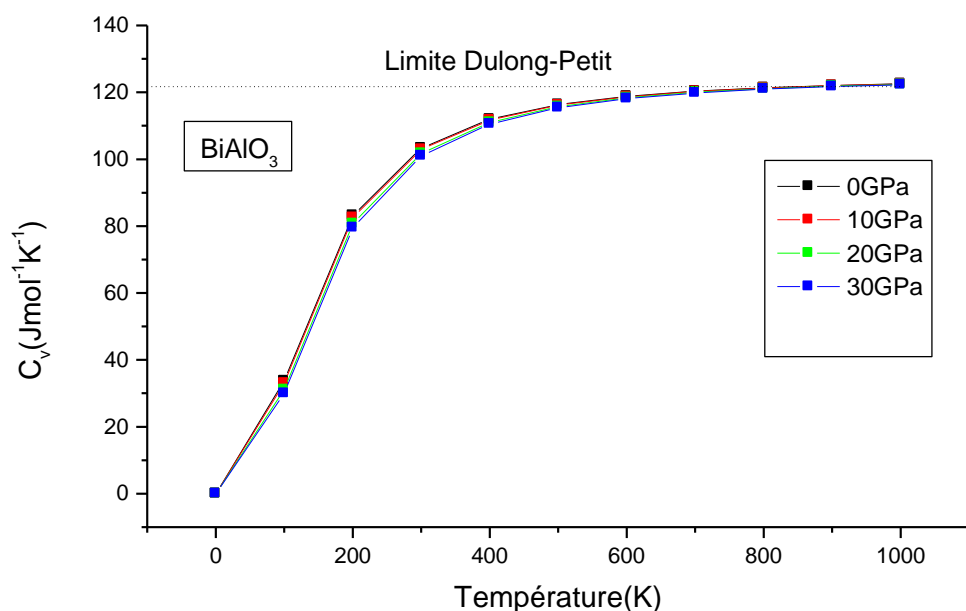


Figure 4.19: Changement de la capacité calorifique à volume constante (C_V) de BiAlO_3 en température à 0, 10, 20 et 30 GPa..

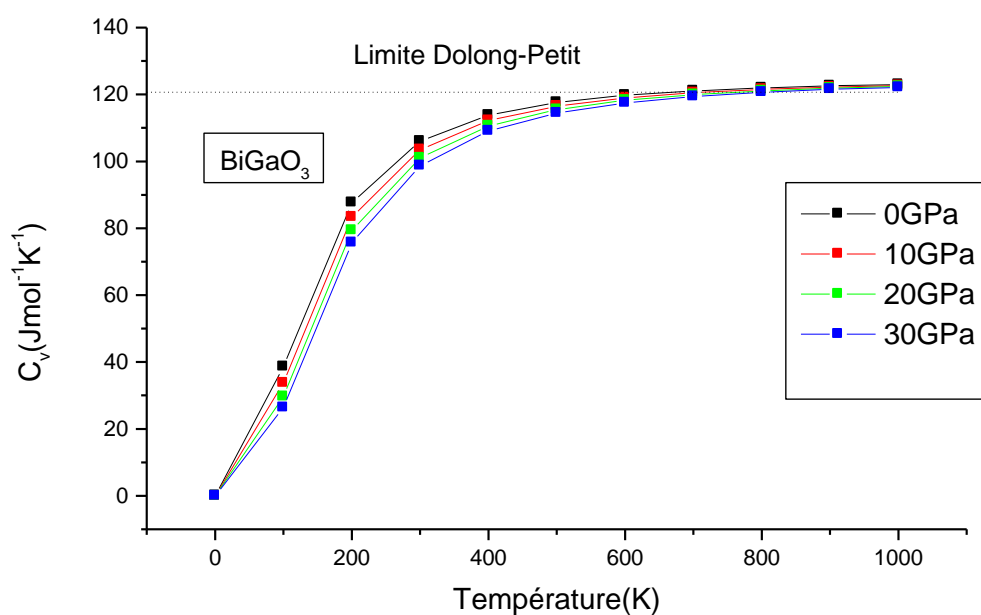


Figure 4.20: Changement de la capacité calorifique à volume constante (C_V) de BiGaO_3 en température à 0, 10, 20 et 30 GPa..

4.5.4.2 La capacité calorifique à pression constante

La variation de la capacité calorifique à pression constante, C_p , en fonction de la température pour des pressions égales 0, 10, 20 et 30 GPa est illustrée sur les figures 4.21 et 4.22. Il est facile de remarquer, à partir de ces figures, que la variation de C_p pour les pérovskites BiAlO_3 et BiGaO_3 possède la même allure. Avec l'augmentation de la température, la variation de C_p à basse température est similaire à celle de C_v . Par contre, dans la gamme des hautes températures, le changement de C_p avec la température diffère de celui de C_v . À une température donnée, C_p diminue quand la pression augmente. En particulier, à pression nulle, C_p augmente plus rapidement à haute température. A température ambiante et à pression nulle, les valeurs obtenues de C_p sont égales à 103.4 et 107,47 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour BiAlO_3 et BiGaO_3 , respectivement.

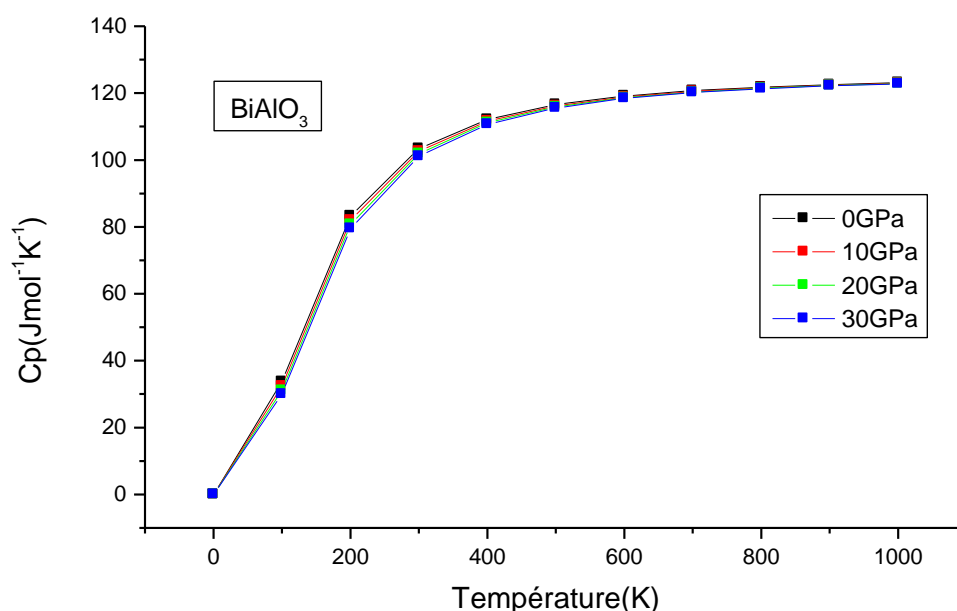


Figure 4.21: Changement de la capacité calorifique à pression constante (C_p) de BiAlO_3 en température à 0, 10, 20 et 30 GPa..

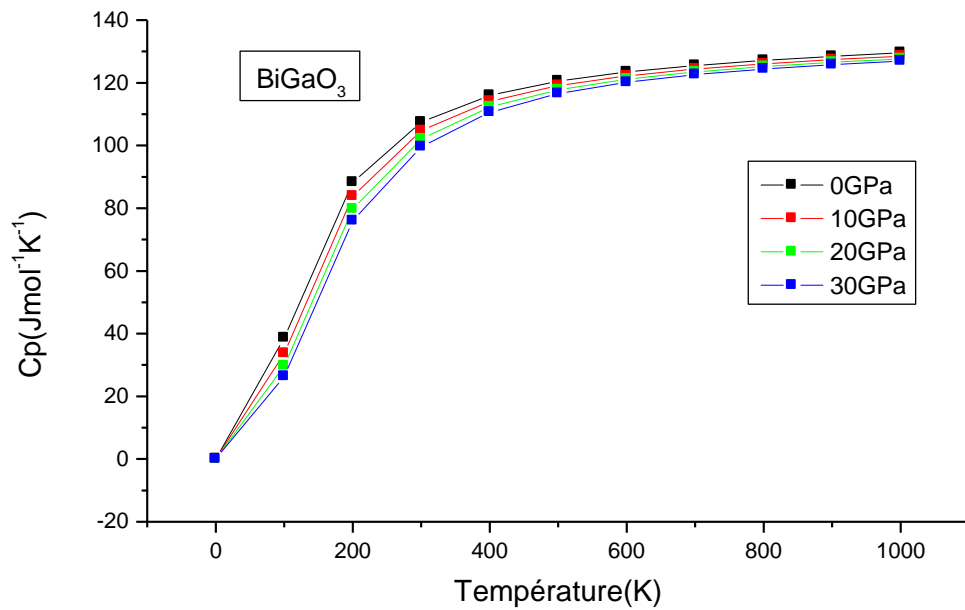


Figure 4.22: *Changement de la capacité calorifique à pression constante (C_p) de BiGaO_3 en température à 0, 10, 20 et 30 GPa..*

4.5.5 Température de Debye

Nous exposons sur les figures 4.23 et 4.24, la variation de la température de Débye en fonction de la température pour BiAlO_3 et BiGaO_3 . Il a été trouvé que pour les différentes valeurs de pression, la température de Debye est presque constante entre 0 et 150 K et elle décroît linéairement avec la température quand T dépasse 200 K.

Les valeurs calculées pour θ_D à 0 K et 0 GPa sont égales à 594.83K et 553.94K pour BiAlO_3 et BiGaO_3 respectivement.

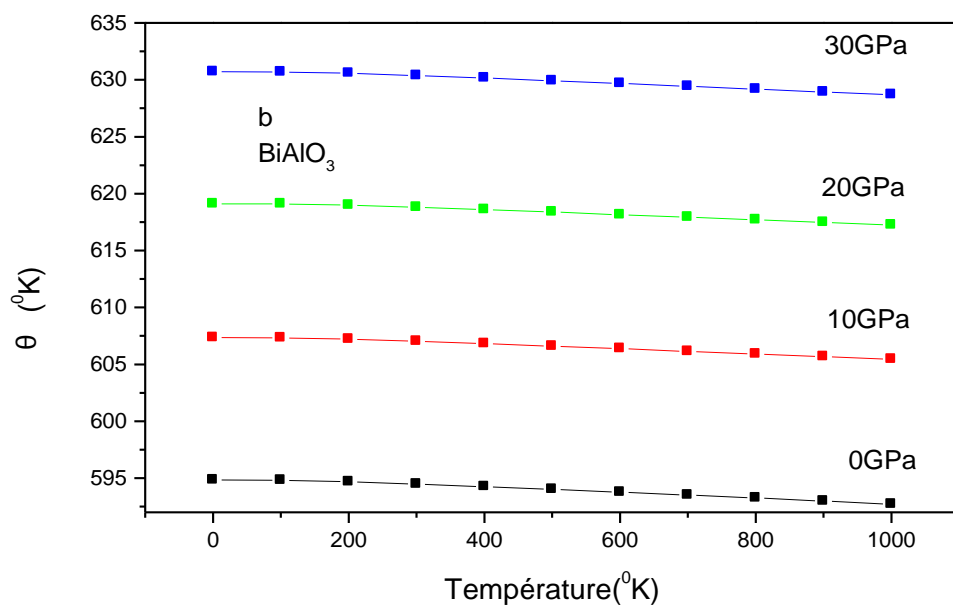


Figure 4.23: Variation de la température de Debye de BiAlO_3 avec la température pour les pressions 0, 10, 20 et 30 GPa.

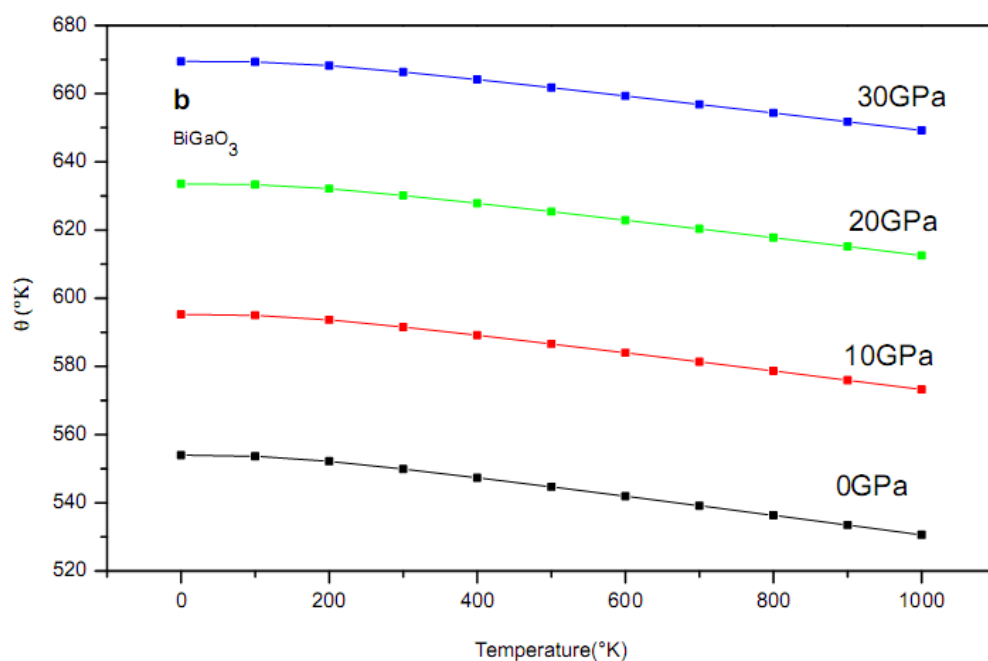


Figure 4.24: Variation de la température de Debye de BiGaO_3 avec la température pour les pressions 0, 10, 20 et 30 GPa.

