

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE FERHAT ABBAS DE SETIF

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Habilitation

Spécialité: Sciences Physique

Par

Brahim GHEBOULI

Sujet:

Etude des propriétés physiques des pérovskites oxydes

$SrMO_3$ ($M = Ti$ et Sn) et hydrides $XCaH_3$ ($X = Cs$ et Rb)

Soutenue publiquement le 06/01/2011

devant la commission d'examen:

Président: K. BOUAMAMA Professeur, Université de Sétif

Examineurs: M.A. BELKHIR Professeur, Université de Bejaia

A. ROUMILI Professeur, Université de Sétif

Table des matières

Intitulé	3
I. Introduction	3
II. Méthode théorique	4
III. Résultats et discussions	4
III. 1. Propriétés structurales	4
III. 2. Propriétés élastiques	5
III. 3. Propriétés électroniques	8
III. 4. Propriétés optiques	12
IV. Etude comparative	16
V. Conclusion	16
VI. Perspectives	17
Travaux accomplis après la thèse de Doctorat	17
References	18

Etude des propriétés physiques des pérovskites oxydes SrMO₃ (M = Ti et Sn) et hydrides XCaH₃ (X = Cs et Rb)

I. Introduction

L'étude des pérovskites oxydes suscite un intérêt particulier pour les physiciens et les scientifiques à cause de leurs propriétés magnétiques, électroniques et de transports [1-3]. Ces propriétés leur donnent une grande importance dans les applications technologiques [4]. L'intérêt des pérovskites hydrides réside dans le stockage d'hydrogène à hautes températures. La description des propriétés électroniques des pérovskites à base d'oxyde de strontium et de métaux 3d est un axe de recherche actif [5-6]. Les pérovskites hydrides ABX₃ sont des composés inorganiques, constitués de deux métaux (cations A et B) et des anions X appartenant aux groupes halogènes ou calogènes. Les pérovskites idéales adoptent une structure cubique de groupe spatial Pm-3m, où les anions X occupent les bords de la maille (0.5, 0, 0), tandis que A et B sont localisés au centre de la maille et aux coins, respectivement ; SrTiO₃ est considéré comme une structure pérovskite idéale. Il existe cinq types de pérovskites hydrides ayant une structure idéale Pm-3m: CsCaH₃, RbCaH₃, KMgH₃, BaLiH₃ et SrLiH₃ [7-10]. La pérovskite hydride légère LiBeH₃ adopte une structure cubique et montre une supraconductivité à haute température [11]. L'incorporation d'hydrogène dans les métaux et intermétalliques donne une majoration de supraconductivité. Diverses activités de recherche sont en cours pour identifier de nouveaux matériaux ayant plus d'hydrogène et à base de Mg comme MgAlH₅ et KMgH₃ [12].

Dans ce travail, on présente nos résultats ayant trait aux propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des pérovskites oxydes et hydrides SrTiO₃, SrSnO₃, CsCaH₃ et RbCaH₃ en utilisant la méthode (PP-PW) dans les approximations GGA et LDA [13]. L'effet de la pression sur certaines de ces propriétés sera discuté.

II. Méthode théorique

Les calculs des premiers principes sont faits en utilisant le code (CASTEP) [14]. La résolution des équations de Kohn-Sham se fait à l'aide de la densité de la théorie fonctionnelle [15, 16] en étendant les fonctions d'ondes des électrons de valence sur la base de plans d'ondes ayant une énergie cinétique plus petite que l'énergie de cut-off, E_{cut} . Les états Cs: $5s^2 5p^6 6s^1$, Rb: $4s^2 4p^6 5s^1$, Ca: $3s^2 3p^6 4s^2$ et H: $1s^1$ ont été traité comme des états de valence. Les intégrations sur la zone de Brillouin ont été remplacées par une somme discrète spéciale de k-points utilisant Monkhorst-Pack scheme [17]. Dans cette étude, on utilise une énergie de cut-off de 660 eV et un nombre de k-points $8 \times 8 \times 8$ [17] pour assurer une meilleure convergence de la structure et de l'énergie. Pour le calcul des propriétés optiques, l'intégration de zone de Brillouin a été exécutée avec un k-points $20 \times 20 \times 20$. Le potentiel de corrélation d'échange est traité dans les approximations LDA et GGA. Pour déterminer les paramètres structuraux, on utilise la technique de minimisation Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [18]. Les conditions d'optimisation sont les suivantes: l'énergie par atome est moins de 5×10^{-6} eV, une force résiduelle moins de 0.01 eV/Å, une pression au-dessous de 0.03 GPA et le déplacement d'atomes durant l'optimisation est moins de 0.0005 Å. Dans le cas, de l'étude du désordre dans les alliages ternaires, on utilise l'approximation virtuelle du cristal (VCA). Les coefficients élastiques sont déterminés à partir des calculs des premiers principes en appliquant une déformation homogène de valeur finie et on en déduit le stress résultant. On applique trois amplitudes positives et négatives pour chaque composante de la tension avec un maximum de 0.5 %. Les coefficients de rigidité élastiques sont déterminés à partir du fit linéaire du stress en fonction de la tension.

III. Résultats et discussions

III. 1. Propriétés structurales

Les pérovskites hydrides XCaH_3 ($\text{X} = \text{Cs}$ et Rb) ont une structure cubique idéale (SG : Pm-3m), où les positions atomiques dans la cellule élémentaire sont X: (0.5, 0.5, 0.5), Ca: (0, 0, 0) et H: (0.5, 0.5, 0). Le paramètre de maille calculé par GGA et LDA ainsi que les données expérimentales disponibles [19] sont indiqués dans la Table 1. Les volumes calculés pour des valeurs fixes de la pression hydrostatique dans la gamme 0 à 30 GPA ont été utilisés pour construire l'équation d'état, qui a été adaptée à un fit du troisième ordre de l'équation Birch-Murnaghan [20]:

$$P = \frac{3}{2} B_0 \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-7/3} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-5/3} \right] \left[1 + \frac{3}{4} (B' - 4) \left\{ \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} - 1 \right\} \right] \quad (1)$$

où B_0 est la compressibilité à l'équilibre et B' est la dérivée de B_0 par rapport à la pression et V_0 est le volume à l'équilibre. La compressibilité B est défini comme étant la proportion du changement de la pression agissante sur un volume dans le changement fractionnaire du volume. Les valeurs de B_0 et B' sont indiquées dans la [Table 1](#). On remarque que le volume normalisé V/V_0 diminue d'une manière monotone avec l'augmentation de la pression pour les deux structures. Les paramètres de maille calculés sont en accord avec ceux mesurés et la déviation est de 0.3 % pour les deux pérovskites.

La stabilité des pérovskites hydrides est discutée à l'aide du facteur de tolérance Goldschmidt $t = (r_X + r_A)/2^{1/2} (r_X + r_B)$. Ce facteur devient unité si $r_X = r_A$, c'est-à-dire, X et A forment une structure cubique idéale, alors que l'atome B adapte les vides octaèdres $r_B = (2^{1/2} - 1) r_A (r_X)$, r_A et r_X sont les rayons atomiques. Empiriquement, la structure Pm-3m est observée pour t entre 0.9 et 1 ($t = 1.002$ pour SrTiO_3).

Les valeurs de t pour RbCaH_3 et CsCaH_3 sont 0.92 et 0.95. Comme les valeurs de t pour ces systèmes sont dans la gamme 0.92 et 1.01, ces pérovskites (avec un t proche à l'unité) correspondent à un état stable.

Pérovskites	Paramètre de maille (Å)	B_0 (GPa)	B'
RbCaH₃	4.5326 – 4.547 [19]	24.09 – 24.3 [19]	3.73
CsCaH₃	4.6224 – 4.609 [19]	23.23 – 23.5 [19]	3.72

Table 1. Paramètre de maille, B_0 et B' à l'équilibre pour les pérovskites RbCaH_3 et CsCaH_3 .

On remarque qu'une grande valeur du paramètre de maille donne une faible valeur au bulk modulus; ceci a été vérifié pour divers matériaux [\[21\]](#). C'est une mesure de la rigidité du cristal, ainsi un grand B implique une haute rigidité. La rigidité est légèrement élevée dans la pérovskite RbCaH_3 .

III. 2. Propriétés élastiques

Dans la [Table 2](#), on montre les constantes élastiques calculées C_{11} , C_{12} et C_{44} , le shear modulus G , la constante de cisaillement C_s , le module d'Young E , le paramètre de Kleinman ξ et le coefficient de Poissons σ des pérovskites CsCaH_3 et RbCaH_3 à l'équilibre en utilisant les

approches GGA et LDA. On montre dans la Fig. 1 la dépendance des constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) et B en fonction de la pression pour les deux structures CsCaH_3 et RbCaH_3 . Cette dépendance est quadratique dans la gamme de pression considérée. Ces paramètres augmentent d'une façon monotone quand la pression augmente dans ces deux pérovskites. Cependant, la variation non monotone de C_{44} dans RbCaH_3 est faible. C_{11} , C_{12} et B augmentent en allant de CsCaH_3 vers RbCaH_3 pour la même valeur de pression, tandis que C_{44} . Les constantes élastiques données par GGA sont inférieures à celles correspondantes à l'approximation LDA, à l'exception de C_{12} dans RbCaH_3 . Les conditions de stabilité dans un cristal cubique sont données par les relations suivantes [22]:

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{44} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0 \text{ et } C_{12} < B < C_{11} \quad (2)$$

Les résultats des constantes élastiques calculées indiquent que CsCaH_3 et RbCaH_3 sont élastiquement stables.

La détermination des constantes élastiques nous permet de calculer la compressibilité B et la constante de cisaillement C_s . Pour un cristal cubique, en utilisant les équations:

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad \text{and} \quad C_s = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \quad (3)$$

La valeur de C_s pour RbCaH_3 est plus grande que celle pour CsCaH_3 , cela signifie que la stabilité dans RbCaH_3 est plus haute que celle dans CsCaH_3 .

Un autre paramètre important est le paramètre de Kleinman, ζ qui décrit les positions relatives du cation et l'anion dans des altérations de tension en conservant le volume. Il est connu qu'une valeur basse de ζ implique la présence d'une grande résistance contre la courbure ou l'altération angulaire et vice versa [23-25]. Le coefficient ζ a été calculé en utilisant la relation suivante [26]:

$$\zeta = \frac{C_{11} + 8C_{12}}{7C_{11} + 2C_{12}} \quad (4)$$

Les valeurs de ζ montrent que RbCaH_3 oppose plus de résistance à la courbure que CsCaH_3 .

Le module d'Young E et le facteur de Poisson σ sont fréquemment mesurés pour des matériaux polycristallins dans l'étude de la dureté. Le module d'Young est une mesure de la rigidité d'un matériau donné. Le facteur de Poisson, est la proportion (quand un échantillon est tendu) de la contraction ou de la tension transversale (perpendiculaire à la charge appliquée),

à l'extension ou à la tension axiale (dans la direction de la charge appliquée). E et σ sont reliés à B et G par les équations suivantes [27]:

$$\left\{ \begin{array}{l} E = \frac{9BG}{3B + G} \\ \sigma = \frac{3B - E}{6B} \end{array} \right\} \quad (5)$$

$$\text{where } G = \frac{G_R + G_V}{2}, G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \text{ and } G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (6)$$

Les valeurs de E et σ calculées sont reportées dans la Table 2.

On note que le module d'Young E dans RbCaH₃ est plus grand que celui de CsCaH₃; cela indique que la rigidité de CsCaH₃ est plus petite que celle de RbCaH₃. Les valeurs de σ obtenues pour les deux matériaux sont compatibles avec le fait que la plupart des composés montrent un facteur de Poisson s'étendant entre 0 et 0.5. On remarque que σ de RbCaH₃ est légèrement plus grand que celui CsCaH₃, ceci indique que sous compression CsCaH₃ montre une expansion latérale légèrement plus petite que celle de RbCaH₃.

Paramètres	GGA	LDA
RbCaH₃		
C ₁₁	49.51	61.87
C ₁₂	9.372	9.31
C ₄₄	18.05	18.89
ζ	0.34	0.30
G	18.8	21.56
E	44.28	51.02
σ	0.17	0.18
C _s	20.07	26.28
CsCaH₃		
C ₁₁	45.04	60.27
C ₁₂	8.88	10.43
C ₄₄	19.48	21.07
ζ	0.35	0.33
G	18.9	22.53
E	43.59	52.90
σ	0.15	0.17
C _s	18.08	24.92

Table 2. Les constantes élastiques C₁₁, C₁₂, C₄₄ et G, C_s, le module d'Young E, le paramètre de Kleinman ζ et le coefficient de Poissons σ des pérovskites RbCaH₃ et CsCaH₃ à l'équilibre.

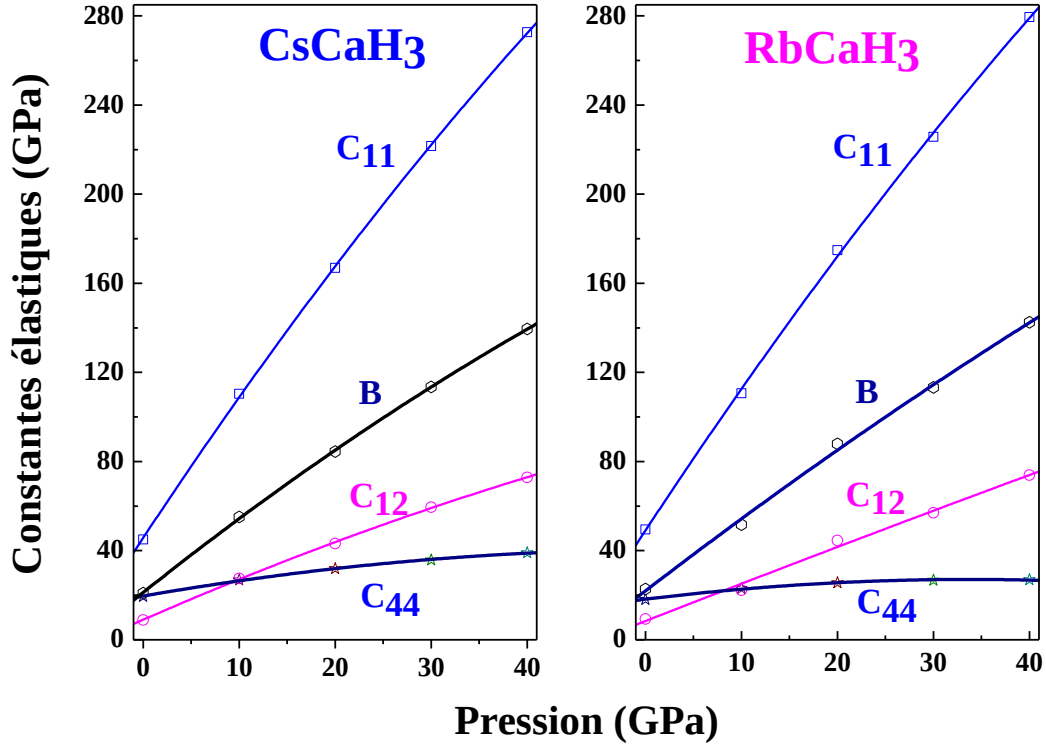


Fig. 1. Variation des constantes élastiques en fonction de la pression dans les pérovskites RbCaH₃ et CsCaH₃.

III. 3. Propriétés électroniques

La structure de bande des pérovskites XCaH₃ (X = Rb et Cs) le long des directions de haute symétrie, M, R, Γ et X dans la zone de Brillouin montre un gap direct M-M au niveau de Fermi pour les deux structures. Les gaps d'énergie calculés sont reportés dans la [Table 3](#). Dans la [Fig. 2](#), on visualise l'évolution des bandes d'énergie en fonction de la pression. Les gaps Γ - Γ , R-R et M-R (X-X, M-M et M-X) augmentent (diminuent) d'une façon monotone avec l'augmentation de la pression pour les deux structures RbCaH₃ et CsCaH₃. Les gaps directs et indirects Γ - Γ , X-X, M-M et Γ -M augmentent en allant de CsCaH₃ vers RbCaH₃, tandis que, ceux correspondant à R-R, M-R et M-X diminuent pour la même pression. Tous les gaps donnés par GGA sont plus grands que ceux correspondants au LDA à l'exception de Γ - Γ , X-X dans RbCaH₃.

Afin d'éclaircir la nature électronique de la structure de bandes, on a calculé la densité d'état partielle (PDOS). Le (PDOS) de CsCaH₃ et RbCaH₃ est montré dans [Fig. 3](#). Dans les bandes de valence, il y a deux structures distinctes dans la densité partielle d'états électroniques séparées l'une de l'autre par des gaps dans les deux systèmes.

	$E_{\Gamma-\Gamma}$	E_{R-R}	E_{X-X}	E_{M-M}	E_{M-X}	E_{M-R}	$E_{M-\Gamma}$
RbCaH ₃							
LDA	6.58	4.58	5.83	2.81	5.53	4.28	6
GGA	6.53	4.70	5.82	3.27	5.69	4.52	6.17
[19]	-	-	-	3.32	-	-	-
CsCaH ₃							
LDA	6.07	4.89	4.82	3.09	4.65	4.23	5.56
GGA	6.23	5.26	5.38	3.16	5.03	4.72	5.63
[19]	-	-	-	3.17	-	-	-

Table 3. Les gaps d'énergie calculés dans les pérovskites RbCaH₃ et CsCaH₃

Les bandes de valence inférieures situées dans (-7.76 à -6.22 eV) et (-10.34 à -8.64 eV) sont dues à (Ca: p) et (Rb: p) pour CsCaH₃ et RbCaH₃. Les bandes de valence supérieures (-2.81 eV à E_F) pour CsCaH₃ et RbCaH₃ sont dues à H: s avec peu de contribution de Ca: s. Le haut des bandes de valence reflète le caractère électronique s pour les deux structures. Les bandes de conduction sont principalement (Cs: s et p avec Ca: s) et (Rb: s et p avec Ca: s) pour CsCaH₃ et RbCaH₃ respectivement. Les électrons de valence sont transférés des sites (Cs, Rb et Ca) vers les sites H.

L'analyse Mulliken-population permet l'évaluation de la quantité d'électrons dans les sites [28]. Cette méthode est plus qualitative que quantitative. Les charges calculées sont reportées dans la Table 4 pour CsCaH₃ et RbCaH₃. Les charges effectives de Mulliken (MEC) sont données en termes d'électrons. Le MEC pour Cs, Rb et H dans CsCaH₃ et RbCaH₃ indique que les interactions Cs-CaH₃ et Rb-CaH₃ sont ioniques (1.34 et 0.19 électrons sont transférés de Cs et Rb vers CaH₃). Dans CaH₃, Ca donne 0.42 et 0.59 électrons aux sites H pour CsCaH₃ et RbCaH₃ respectivement. La population de chevauchement est Ca-H (0.74 et 0.6) pour CsCaH₃ et RbCaH₃ montrant que l'interaction entre Ca et H est covalente. Donc, on en conclue que le comportement d'entreposage de CsCaH₃ et RbCaH₃ est une combinaison de nature covalente et ionique. L'analyse de la borne effective charge (BEC) est un autre outil d'évaluer les caractéristiques d'entreposage. Les charges effectives calculées des éléments du tenseur (Z) pour les constituants de CsCaH₃ et RbCaH₃ sont reportées dans la Table 5. Les composantes diagonales des charges effectives aux sites (Cs, Ca et Rb) sont égales ($Z_{xx} = Z_{yy} = Z_{zz}$) et les composantes de-diagonale sont négligeables.

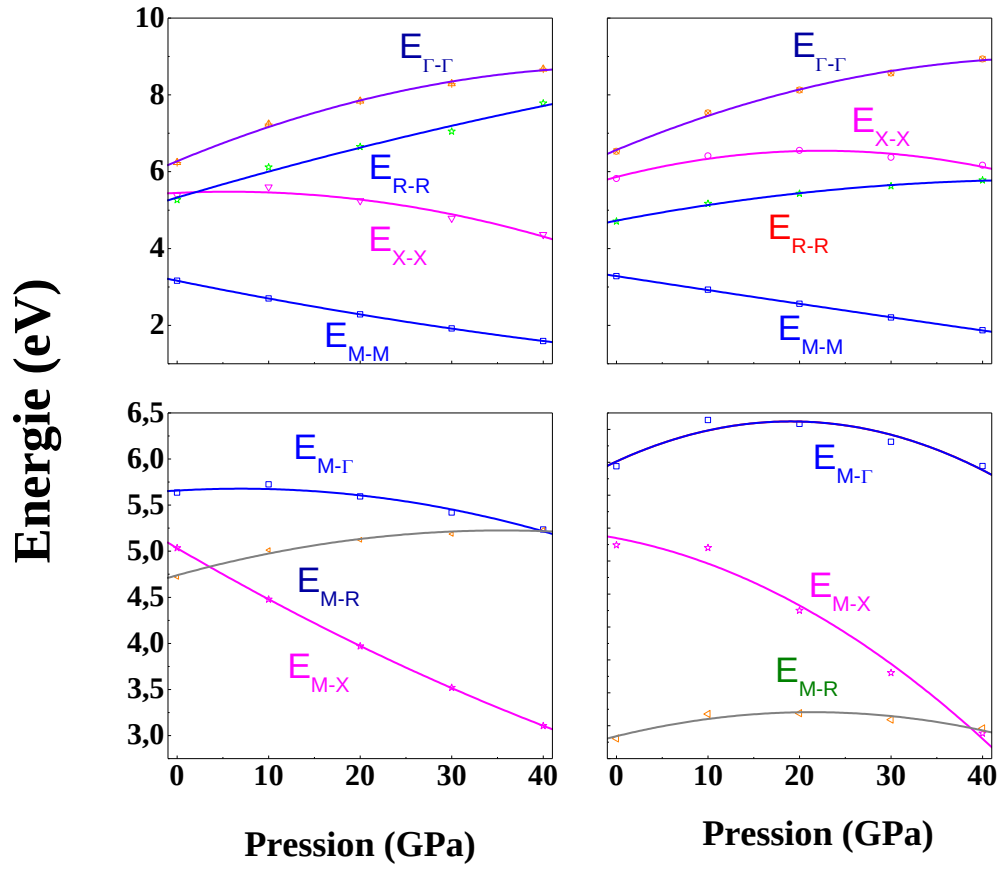


Fig. 2. Les gaps d'énergie en fonction de la pression dans les pérovskites CsCaH₃ et RbCaH₃.

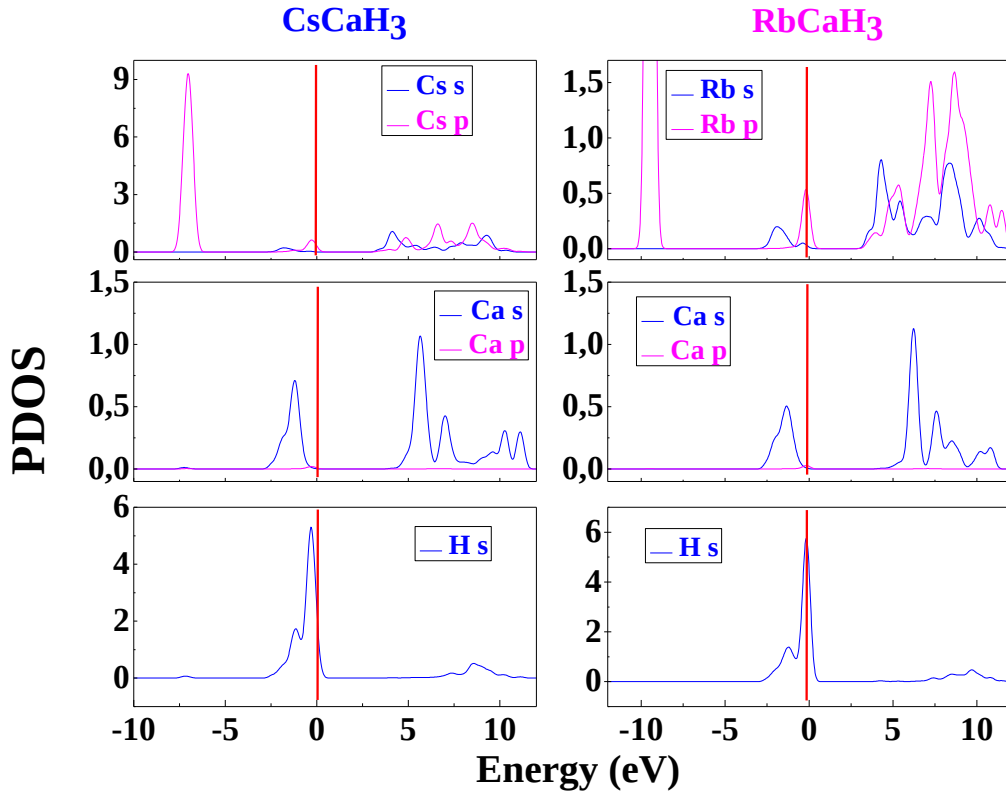


Fig. 3. Densité électronique de charge dans les structures pérovskites CsCaH₃ et RbCaH₃.

Pérovskites	s	p	d	Total	MEC	Chevauchement de la population
CsCaH₃						
H	1.59	0	0	1.59	-0.59	0.74 (Ca-H)
H	1.59	0	0	1.59	-0.59	
H	1.59	0	0	1.59	-0.59	
Ca	2.56	7.02	0	9.58	0.42	
Cs	2.19	5.47	0	7.66	1.34	
RbCaH₃						
H	1.59	0	0	1.59	-0.59	0.6 (Ca-H)
H	1.59	0	0	1.59	-0.59	
H	1.59	0	0	1.59	-0.59	
Ca	2.5	6.91	0	9.41	0.59	
Rb	2.16	5.45	0	7.81	0.19	

Table 4. Analyse des structures pérovskites RbCaH₃ et CsCaH₃ par Mulliken-population.

Espèces	xx	yy	zz	xy	yz	zx	xz	zy
CsCaH₃								
Z _{H1}	-1.047	-0.963	-0.963	0	0	0	0	0
Z _{H2}	-0.963	-1.043	-0.963	0	0	0	0	0
Z _{H3}	-0.963	-0.963	-1.043	0	0	0	0	0
Z _{Ca}	1.8395	1.8395	1.8395	0	0	0	0	0
Z _{Cs}	1.1345	1.1345	1.1345	0	0	0	0	0
RbCaH₃								
Z _{H1}	-1.0266	-0.9127	-0.9127	0	0	0	0	0
Z _{H2}	-0.9127	-1.0266	-0.9127	0	0	0	0	0
Z _{H3}	-0.9127	-0.9127	-1.0266	0	0	0	0	0
Z _{Ca}	1.7019	1.7019	1.7019	0	0	0	0	0
Z _{Rb}	1.1503	1.1503	1.1503	0	0	0	0	0

Table 5. Calcul des éléments constituant le tenseur (Z) de la "borne effective charge" pour les pérovskites RbCaH₃ et CsCaH₃.

Aux sites H les composantes diagonales sont pratiquement égales et les composantes de-diagonales sont négligeables. Les analyses de BEC confirment en conséquence que les sites (Cs, Rb et Ca) dans CsCaH_3 et RbCaH_3 cèdent un et deux électrons, respectivement, tandis que les atomes H gagnent également presque un électron chacun.

III. 4. Propriétés optiques

Dans la représentation des structures observées dans les spectres optiques, il est usuel de considérer des transitions des bandes occupées vers les bandes vides dans la structure de bande, particulièrement aux points de haute symétrie dans la zone de Brillouin [29]. En se basant sur la structure électronique, la fonction diélectrique $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i \epsilon_2(\omega)$ a été calculée. L'indice de réfraction est déduit de la fonction diélectrique. On montre dans la Fig. 4, $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ des pérovskites CsCaH_3 et RbCaH_3 en fonction de l'énergie des photons dans le cas où la radiation incidente est polarisée linéairement dans la direction [100]. L'énergie seuil de la fonction diélectrique est 1.23 et 1.31 eV pour CsCaH_3 et RbCaH_3 [30]. Les pics principaux de $\epsilon_2(\omega)$ sont situés à 6.19 et 6.71 eV pour CsCaH_3 et RbCaH_3 , et correspondent à la transition ($\Gamma - \Gamma$), (H: s BV) vers (Cs: p BC) et (H: s BV) vers (Rb: p BC) respectivement. Quand CsCaH_3 et RbCaH_3 sont sous compression, Fig. 5, l'énergie seuil (0, 0.12) et les pics principaux de $\epsilon_2(\omega)$ (8.08, 8.47) sont décalées vers les basses et les hautes énergies respectivement.

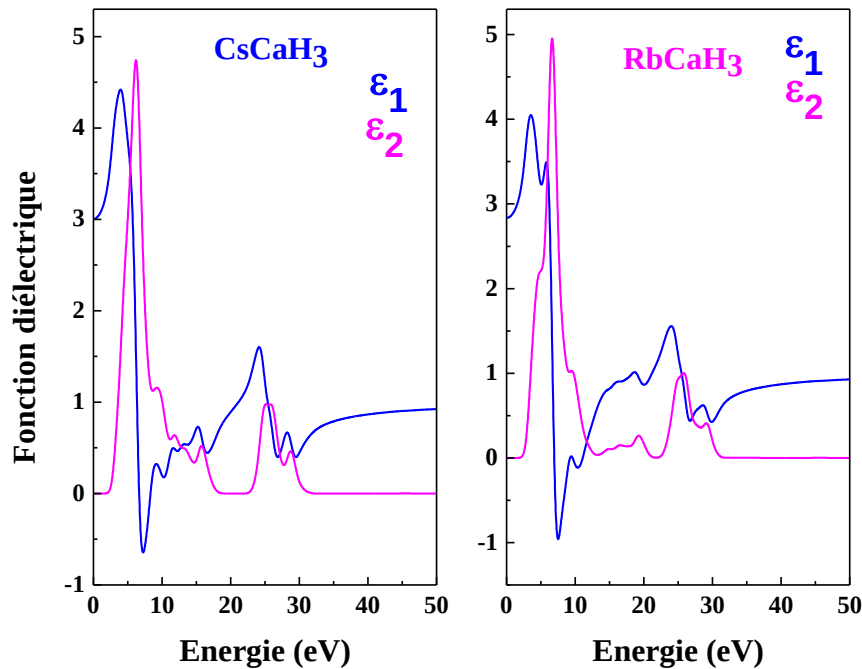


Fig. 4. $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie des photons.

Ceci peut être expliqué par la décroissance du gap fondamental. L'absorption, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, la réflectivité et la perte d'énergie sont représentés dans la Fig. 6. Le maximum d'absorption est observé à la même énergie 26.2 eV pour les deux pérovskites. Le maximum de réflectivité 0.29, 0.32 est à environ 7.04, 7.52 eV pour les deux composés. Le pic principal (1.29, 3.35) à (10.76 et 11.38 eV) pour CsCaH₃ et RbCaH₃ correspond à une réduction rapide de la réflectivité. L'indice de réfraction statique est 1.73 et 1.68 pour CsCaH₃ et RbCaH₃ respectivement.

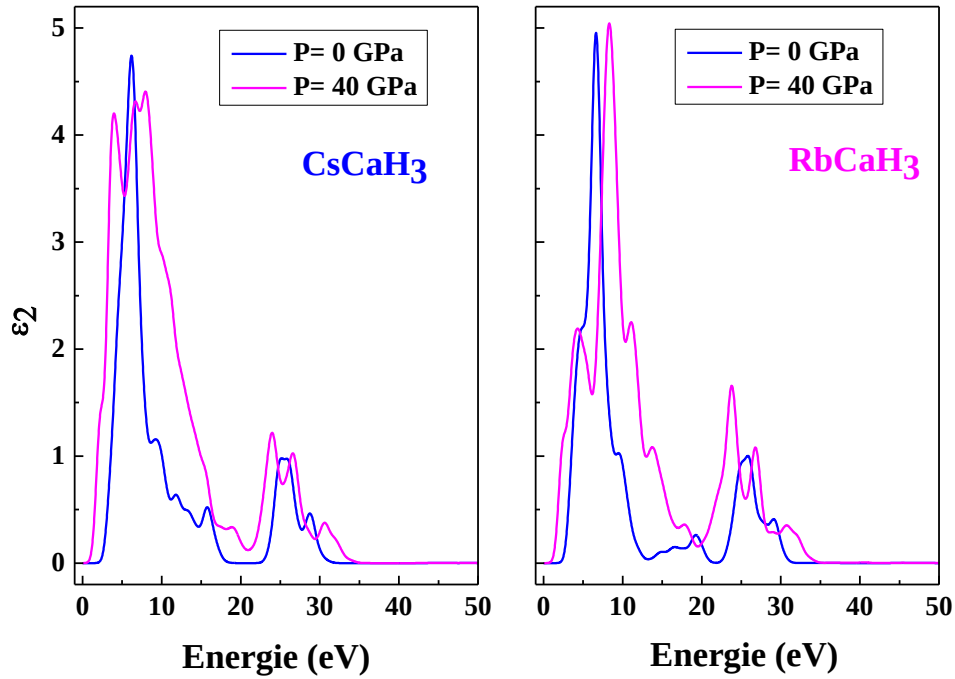


Fig. 5. Evolution de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de la pression pour CsCaH₃ et RbCaH₃.

La Fig. 7 montre l'évolution de la constante diélectrique statique et l'indice de réfraction statique en fonction de la pression pour CsCaH₃ et RbCaH₃. Ces paramètres augmentent d'une façon monotone avec l'augmentation de la pression et sont inversement proportionnels aux gaps fondamentaux. Le fit polynomial des résultats de ces paramètres donne les relations suivantes:

$$\text{CsCaH}_3 \quad \left\{ \begin{array}{l} \epsilon_1 = 2.84 + 0.022 p + 1.46 \times 10^{-4} p^2 \\ n = 1.68 + 0.006 p + 2.37 \times 10^{-5} p^2 \end{array} \right\} \quad (7)$$

$$\text{RbCaH}_3 \quad \left\{ \begin{array}{l} \epsilon_1 = 3.014 + 0.042 p + 3.26 \times 10^{-4} p^2 \\ n = 1.735 + 0.012 p + 3.22 \times 10^{-5} p^2 \end{array} \right\} \quad (8)$$

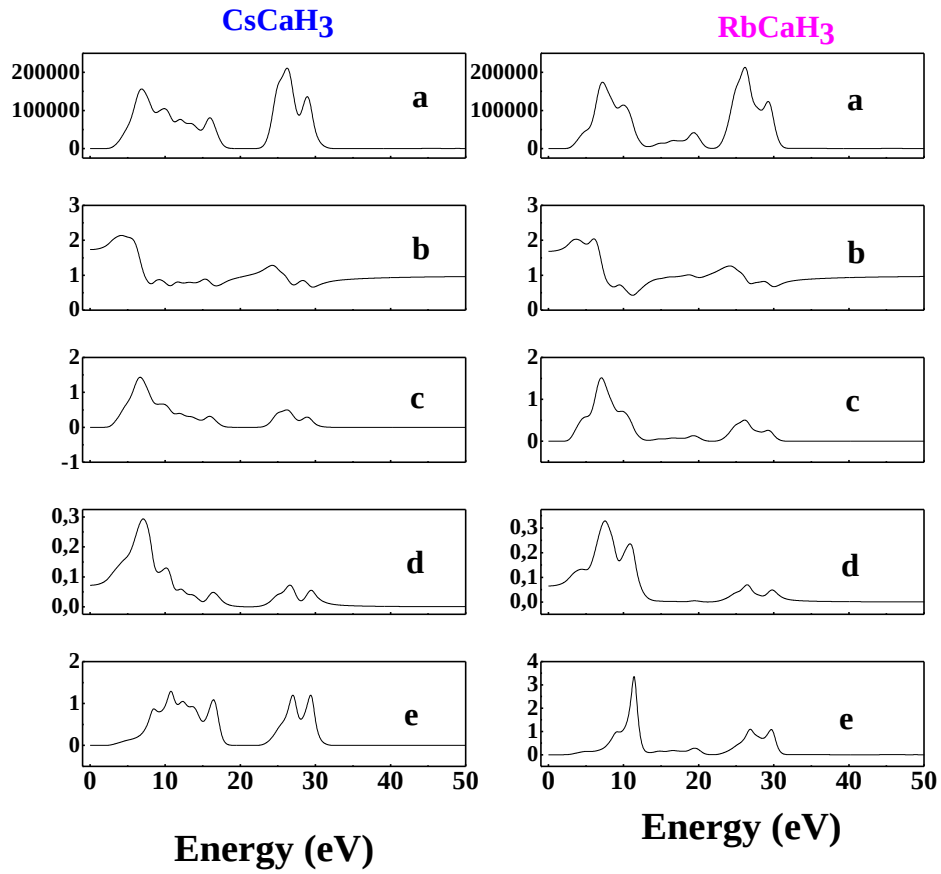


Fig. 6. Les constantes optiques des pérovskites CsCaH_3 et RbCaH_3 , (a) spectres d'absorption, (b) indices de réfraction, (c) coefficients d'extinction, (d) réflectivités and (e) perte d'énergie.

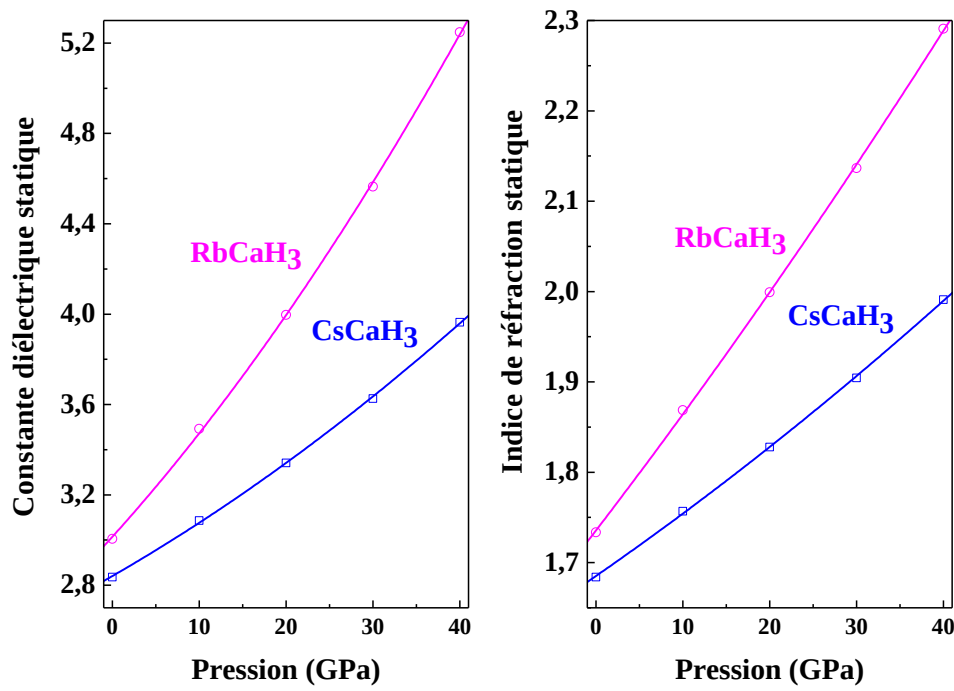


Fig. 7. Evolution de la constante diélectrique statique et l'indice de réfraction statique en fonction de la pression pour CsCaH_3 et RbCaH_3 .

IV. Etude comparative

Une investigation similaire a été faite sur un autre type de pérovskites SrTiO_3 et SrSnO_3 . Cette étude a donné à l'équilibre un paramètre de maille de 3.9265 et 4.024 Å pour SrTiO_3 et SrSnO_3 respectivement et des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} égales à 316.64, 99.12 et 110.74 GPa pour SrTiO_3 et 352.49, 83.76 et 97.74 GPa pour SrSnO_3 [31]. Les constantes élastiques sont nettement supérieures à celles des pérovskites hydrides étudiés. Un calcul similaire donne la compressibilité B (171.63, 173.32 GPa), C_s (108.76 et 134.36 GPa), le coefficient de Kleinman ζ (0.45, 038), le module d'Young E (109.94, 111.04) et le coefficient de Poisson σ (0.39) [31]. Ces résultats donnent des informations intéressantes sur les deux types de pérovskites. On note que les valeurs du module d'Young et de la compressibilité prouvent que la rigidité de ces pérovskites oxydes est nettement plus grande comparée à celle des pérovskites hydrides étudiés. La valeur de C_s indique que la stabilité des composés SrTiO_3 et SrSnO_3 est nettement meilleure que celle des structures CsCaH_3 et RbCaH_3 . Les pérovskites oxydes opposent une grande résistance contre la courbure, et montrent une expansion latérale plus petite sous compression comparativement aux pérovskites hydrides. Les pérovskites hydrides et oxydes diffèrent par leurs gaps direct et indirect, le caractère électronique s et p de la bande de valence et la présence et l'absence d'hybridation dans la région de la bande de valence. L'énergie seuil de la fonction diélectrique des composés hydrides est supérieure à celle des composés oxydes 0.40 Ev. L'indice de réfraction des systèmes SrTiO_3 et SrSnO_3 est 2.44 et 1.97 [31]. Ces systèmes sont plus réfractaires que les pérovskites hydrides.

V. Conclusion

Dans cette étude, on a utilisé l'approche (PP-PW) basée sur la théorie de la densité fonctionnelle, avec l'approximation du gradient généralisé (GGA). Une investigation structurale, élastique, électronique et optique des pérovskites oxydes SrMO_3 ($M=\text{Ti}$ et Sn) et hydrides XCaH_3 ($X = \text{Cs}$ et Rb) a été présentée. Le paramètre de maille à l'équilibre est en bon accord avec l'expérience pour les deux types de pérovskites. Ces pérovskites sont stables dans la gamme de pression considérée. SrMO_3 (XCaH_3) montrent un gap indirecte (directe) au niveau de Fermi. L'étude de l'effet de la pression sur la fonction diélectrique statique et l'indice de réfraction statique montre que ces deux paramètres sont en effet, inversement proportionnels au gap fondamental pour les deux types de pérovskites. L'absorption, la réflectivité, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction et la perte d'énergie ont été calculés.

VI. Perspectives

Dans le futur, nous projetons d'accomplir les travaux suivants:

- Etendre la présente étude à d'autres composés, principalement ceux ayant des applications technologiques et qui font actuellement l'objet d'intenses recherches.
- Approfondir ces études afin de comprendre les phénomènes physiques à l'origine des comportements de certains paramètres.
- Tenter de faire un travail expérimental pour vérifier les prédictions théoriques de ces méthodes de calcul.

Ces thèmes pourraient faire l'objet de thèses de Doctorat et de Magister.

Travaux accomplis après la thèse de Doctorat

- [1] **Electrical properties and Kerr effect study of evaporated Fe/Si and Fe/glass thin films**, B. Ghebouli, A. Layadi, A. Guittoum, L. Kerkache, M. Benkerri, A. Klimov, V. Preobrazhensky, P. Pernod, Eur. Phys. J. Appl. Phys. **48**, 30503 (2009).
- [2] **First-principles study of structural, elastic, electronic and optical properties of SrMO_3 (M = Ti and Sn)**, B. Ghebouli, M.A. Ghebouli, T. Chihi, M. Fatmi, S. Boucetta, M. Reffas Solid State Communications, 149 (2009) 2244-2249.
- [3] **First-principles study of structural, elastic, electronic and optical properties of perovskites XCaH_3 (X= Cs and Rb) under pressure**, B. Ghebouli, M.A. Ghebouli, M. Fatmi, Solid State Sciences, 12 (2010) 587–596.
- [4] **First-principles study of structural, elastic, electronic and lattice dynamic properties of $\text{As}_x\text{P}_y\text{N}_{1-x-y}\text{B}$ quaternary alloys**, B. Ghebouli, M.A. Ghebouli, M. Fatmi, S.I. Ahmed, Computational Materials Science, 48 (2010) 94-100.
- [5] **First-principles study of the elastic and mechanical properties of Ni_3Al under high pressure**, S. Boucetta, T. Chihi, B. Ghebouli, M. Fatmi, Materials Science- Poland, Vol. 28, No. 1, (2010).

Références

- [1] J. B. Goudenough, Rep. Prog. Phys. 67 (2004) 1915.
- [2] A. A. Yaremchenko, M. V. Patrakeev, V. V. Kharton, F. M. B. Marques, I. A. Leonidov and V. L. Kozhevnikov, Solid State Sci. 6 (2004) 357.
- [3] A. L. Shaula, V. V. Kharton, N. P. Vyshatko, E. V. Tsipis, M. V. Patrakeev, F. M. B. Marques, J. R. Frade, J. Eur. Ceram. Sci. 25 (2005) 489.
- [4] R.H. Mitchell, Perovskites: Modern and Ancient, Almaz Press Inc., Thunder Bay, Ont., Canada, 2002.
- [5] M. Arai, S. Kohiki, H. Yoshikawa, S. Fukushima, Y. Waseda, M. Oku, Phys. Rev. B 65 (2002) 085101.
- [6] M. Marques, L. K. Teles, V. Anjos, L. Scolfaro, J. R. Leite, V. N. Freire, G. A. Farias, E. F. da Silva, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 3074.
- [7] H.H. Park, M. Pezat, B. Darriet, Rev. Chim. Min. 23 (1986) 323.
- [8] H.H. Park, M. Pezat, B. Darriet, C.R. Acad. Sc. 306 (1988) 963.
- [9] R. Schuhmacher, A. Weiss, J. Less-Common Met. 163 (1990) 179.
- [10] C.E. Messer, J.C. Eastman, R.G. Mers, A.J. Maeland, Inorg. Chem. 3 (1964) 776.
- [11] A.W. Overhauser, Phys. Rev. B 35 (1987) 411.
- [12] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46 (1992) 6671.
- [13] P. Vajeeston, P. Ravindran, A. Kjekshus, H. Fjellvag, Journal of Alloys and Compounds 450 (2008) 327.
- [14] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne, J. Phys. Condens. Matter 14 (2002) 2717.
- [15] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [16] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 113.
- [17] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [18] B. G. Pfrommer, M. Côte', S. G. Louie, M. L. Cohen, "Relaxation of Crystals with the Quasi-Newton Method," J. Comp. Phys. 131 (1997) 233.
- [19] Chenliang Li, Biao Wang, Rui Wang, Hai Wang and Xiaoyan Lu, Comput. Mater. Sci. 42 (2008) 614.
- [20] F. Birch, J. Geophys. Res. 83 (1978) 1257.
- [21] M. Hichoura, R. Khenata, D. Rached, M. Hachemaoui, A. Bouhemadou, Ali. H. Reshak, F. Semari, Physica B 405 (2010) 1894

- [22] M. Moakafi, R. Khenata , A. Bouhemadou, N. Benkhetto, D. Rached , Ali H. Reshak
Physics Letters A 373 (2009) 2393.
- [23] K. Kim, W. R. L. Lambrecht, B. Segal, Phys. Rev. B 50 (1994) 1502.
- [24] L. Kleinman, Phys. Rev. 12 B (1962) 2614.
- [25] S. Zerroug, F. Ali Sahraoui, N. Bouarissa, Mater. Lett.60 (2006) 546; Erratum: Mater.
Lett. 60 (2006) 2428.
- [26] W. A. Harrison, Electronic Structure and Properties of Solids, Dover, New York, (1989).
- [27] M. W. Barsoum, T. El-Raghi, W. D. Porter, H. Wang, S. Chakraborty, J. Appl. Phys. 88
(2000) 6313.
- [28] R.S. Mulliken, J. Chem. Phys. 23 (1955) 1833.
- [29] R. D. King-Smith, D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 47 (1992) 1651.
- [30] B. Ghebouli, M.A. Ghebouli, M. Fatmi, Solid State S, xxx (2010) in press.
- [31] B. Ghebouli, M.A. Ghebouli, T. Chihi, M. Fatmi, S. Boucetta, M. Reffas, Solid State
Communications 149 (2009) 2244.