

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DE MOSTAGANEM
Faculté des Sciences et de la Technologie

Laboratoire d'Elaboration et Caractérisation Physico-
Mécanique et Métallurgie des Matériaux



N°D'ORDRE : M/2018

THESE

Pour l'obtention du Diplôme de Doctorat en sciences
Spécialité: Electronique
Option: Microélectronique et Nanoélectronique.

Présentée par

BENAISSA CHERIF Youcef

Structures Magnétiques des Pérovskites de type ABC₃
Etude du premier principe

Soutenu le 03/07/2018 devant le Jury :

Pr AZZIZ Zoubir	Président	Université de Mostaganem
Pr ABID Hamza	Examineur	Université de Sidi Bel Abbes
Pr BAGHDAD Rachid	Examineur	Université de Tiaret
Dr HOCINE Rachida	Examinatrice	Université d'Oran l'USTO
Dr SAIDI Nawel	Examinatrice	Université de Mostaganem
Pr BOUKORTT Abdelkader	Encadreur	Université de Mostaganem

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Dédicace

À ma très chère Mère

À la mémoire de mon père

À ma femme et mes enfants

À mes très chers frères et sœurs

À tous mes amis.

Remerciement

Ce travail de thèse de Doctorat a été réalisé au sein du laboratoire d'élaboration et caractérisation physicomécanique et métallurgique des matériaux (*ECP3M*), département de Génie Electrique, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, Mostaganem, Algérie.

Je remercie **ALLAH** qui m'adonnée la santé, la patience et le courage de terminer ce travail. Je tiens à remercier vivement Professeur ***Abdelkader BOUKORTT***, mon directeur de thèse de l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, de m'avoir accepté dans son équipe de recherche. Je le remercie encore pour sa disponibilité, sa patience et son support moral et professionnel.

Je tiens également à remercier ***Mr. Zoubir AZIZ***, Professeur à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem d'avoir présider mon jury de thèse.

Je remercie aussi le jury : ***Mr Hamza ABID***, Professeur de l'université de Sidi Bel Abbes, ***Mr. Rachid BEGHADAD*** Professeur de l'université de Tiaret, ***Mme Rachida HOCINE*** Maître de conférences de l'université d'Oran USTO, ***Mme Nawal SAIDI*** Maître de conférences à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem.

Je remercie toute personne qui a contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail de thèse.

Table des matières

Introduction générale	1
1 Matériaux pérovskites	5
1.1 Introduction	5
1.2 Les pérovskites	6
1.2.1 La structure pérovskite ABC ₃	6
1.2.2 La structure pérovskite ABO ₃	9
1.2.3 La structure pérovskite idéale	9
1.2.4 Pérovskite tétragonale	14
1.2.5 Pérovskite Rhomboédrique	16
1.2.6 Pérovskite Orthorhombique	16
1.2.7 Pérovskite monoclinique et triclinique	16
1.2.8 Polymorphisme	17
1.2.9 Ferroélectricité, ferromagnétisme et multiferroïcité	17
1.2.10 Propriétés isolantes, semi-conductrices, conductrices et supraconductrices	18
1.2.11 Propriétés optoélectroniques	19
1.3 Application technologique des matériaux pérovskites	19
2 Méthodes et concepts	21
2.1 La méthode de calcul FP-LAPW	21
2.1.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité	21
2.2 Les approximations proposées pour résoudre l'équation de <i>Schrödinger</i>	23
2.2.1 L'approximation de <i>Born Oppenheimer</i>	23
2.2.2 Approximation de <i>Hartree</i> (électron libre)	24
2.2.3 Approximation de <i>Hartree</i> -Fock	24
2.3 Fondement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	25
2.3.1 La Densité Électronique	25
2.3.2 Théorème de <i>Hohenberg et Kohn</i>	26
2.3.3 Les équations de <i>Kohn et Sham</i>	27
2.3.4 La fonctionnelle d'échange et de corrélation	28

2.3.5	L'approximation de densité Locale (LDA)	29
2.3.6	L'introduction du spin dans l'approche LDA	30
2.3.7	L'approximation du gradient généralisé (GGA)	31
2.3.8	L'approximation LSDA+U	31
2.3.9	Potentiel de <i>Becke</i> et <i>Johnson</i> modifié mBJ (modified <i>Beck Johnson</i>)	32
2.4	La procédure de calcul dans la DFT (Resolution des équations de <i>Kohn</i> et <i>Sham</i>)	34
2.5	la Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées (FP-LAPW)	35
2.6	La méthode des ondes planes augmentées APW	36
2.6.1	Principe de la méthode LAPW	38
2.6.2	Les rôles des énergies de linéarisation (El)	39
2.6.3	Construction des fonctions radiales :	40
2.6.4	Le développement en orbitales locales	40
2.6.5	La méthode LAPW+LO	40
2.6.6	La méthode APW+lo	41
2.6.7	Le concept de la méthode FP-LAPW	41
2.7	Le code Wien2k :	42
2.7.1	Calcul auto-cohérent	43
2.7.2	Détermination des propriétés	44
3	Résultats et discussions	46
3.1	Les pérovskites XThO ₃ (X=Ca, Sr, Ba) et BaYO ₃ (Y=Th, Dy)	47
3.1.1	Introduction	47
3.1.2	Crystallographie	47
3.1.3	Détails de calcul	47
3.2	Propriétés structurelles des composés XThO ₃ (X=Ca, Sr, Ba)	48
3.2.1	Introduction	48
3.2.2	Propriétés électroniques	50
3.2.3	Propriétés optiques	57
3.2.4	Propriétés élastiques	62
3.2.5	Propriétés thermodynamiques	66
3.2.6	conclusion	71
3.3	Propriétés structurelles des composées orthorombique BaYO ₃ (Y=Th, Dy)	72
3.3.1	Propriétés structurelles de composé Orthorhombique BaThO ₃	72
3.3.2	Introduction	72
3.3.3	Méthode de calcul	72
3.3.4	Résultats et discussions	74
3.3.5	propriétés Structural	74
3.3.6	Propriétés électroniques	76
3.3.7	Propriétés optiques	78
3.3.8	Conclusion	82

3.4	Propriétés structurales de composé Orthorhombique BaDyO ₃	83
3.4.1	Introduction	83
3.4.2	Méthode de calcul	83
3.4.3	Résultats et discussions	84
3.4.4	Stabilité magnétique	88
3.4.5	Structure de bande électronique et densité d'états	90
3.4.6	Propriétés magnétiques	94
3.4.7	Propriétés optiques	95
3.4.8	Conclusion	101
	Conclusion générale	102
	Bibliographie	105

Table des figures

1.1	cellule unitaire cubique pérovskite	6
1.2	Cristallochimie de substitution multiple des ions dans la pérovskite	8
1.3	représentations de la structure pérovskite	10
1.4	Directions de déformations privilégiées dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre des ions d'oxygènes	11
1.5	Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO ₃	12
1.6	Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance	15
2.1	Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de densité	35
2.2	potentiel«muffin-tin»	36
2.3	L'organigramme de la méthode FP-LAPW (code Wien2k)	45
3.1	(a) Structure cristallin cubique des composés XThO ₃ (X=Ca, Sr, Ba) (b) Structure cristallin orthombique des composés BaYO ₃ (Y=Ba, Dy)	47
3.2	La variation de l'énergie totale en fonction du volume de XThO ₃ (X=Ca, Sr, Ba)	48
3.3	Structure de bande du composé CaThO ₃ calculé par les approximations LDA, GGA et mBJ.	52
3.4	Structure de bande de composé SrThO ₃ calculé par les approximations LDA, GGA et mBJ.	52
3.5	Structure de bande de composé BaThO ₃ calculé par les approximations LDA, GGA et mBJ.	53
3.6	Densités d'états totales et partielles de composé CaThO ₃ calculé par les approximations LDA, GGA et mBJ.. . . .	54
3.7	Densités d'états totales et partielles du composé SrThO ₃ calculé par les approximations LDA, GGA et mBJ.. . . .	54
3.8	Densités d'états totales et partielles du composé BaThO ₃ calculé par les approximations LDA, GGA et mBJ.. . . .	55
3.9	Densité de charges totale de CaThO ₃ , SrThO ₃ et BaThO ₃ dans le plan (1 1 0) calculée avec l'approximation GGA.	56

3.10	La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique pour XThO ₃ (X = Ca, Sr et Ba).	58
3.11	Le coefficient d'absorption pour XThO ₃ (X = Ca, Sr et Ba)	59
3.12	Conductivité optique, indice de réfraction et réflectivité de XThO ₃ avec X = Ca, Sr et Ba	61
3.13	Variation du volume en fonction de la température pour XThO ₃ (X = Ca, Sr, Ba) à différentes pressions dans l'approximation LDA et GGA.	66
3.14	Variation de la température de Debye en fonction de la température à différentes pressions pour XThO ₃ (X = Ca, Sr, Ba) avec l'approximation LDA et GGA.	67
3.15	Variation des capacités thermiques CV en fonction de la température à différentes pressions pour XThO ₃ (X = Ca, Sr, Ba) par l'approximation LDA et GGA.	68
3.16	Variation du module de compression par rapport à la température à diverses pressions pour XThO ₃ (X = Ca, Sr, Ba) avec l'approximation LDA et GGA.	69
3.17	Variation du coefficient de dilatation α en fonction de la température à diverses pressions pour XThO ₃ (X = Ca, Sr, Ba) avec l'approximation LDA et GGA	70
3.18	Structure cristalline de BaThO ₃ en phase orthorhombique.	73
3.19	La variation de l'énergie total en fonction de volume de BaThO ₃	74
3.20	Structure de bande de BaThO ₃ dans la phases orthorhombique avec les approximation LDA, GGA et mBJ	76
3.21	Densités totales et partielles des états de BaThO ₃ en phases cubique et orthorhombique.	77
3.22	La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de BaThO ₃ en phases cubique et orthorhombique.	78
3.23	Le coefficient d'absorption de BaThO ₃ en phases cubique et orthorhombique.	79
3.24	Le coefficient d'absorption de BaThO ₃ en phases cubique et orthorhombique.	80
3.25	Structure cristalline de BaDyO ₃ (a) groupe d'espace cubique no.221 (pm-3m) (b) tetragonalspace-groupno.140 (I4 / mcm) (c) orthorhombique, groupe d'espace no. 74 (Ibmm), (d) orthorhombique, groupe d'espace no. 74 (Pbnm), (e) orthorhombique, groupe d'espace no. 74 (Pnma).	85
3.26	La variation de l'énergie totale en fonction du volume de BaDyO ₃ ((a), (b), (c), (d)).	87
3.27	La structure cristalline avec tous les moments magnétiques de Dy dans trois configurations antiferromagnétiques (b-d) en BaDyO ₃ orthorhombique : (a) AFM-A, (b) C-AFM et (c) G-AFM. Les flèches indiquent les orientations du moment magnétique sur l'atome Dy.	88
3.28	La variation de l'énergie totale en fonction du volume de BaDyO ₃ (stabilité magnétique).	89

3.29	Structures de bande de BaDyO3 dans approximation LSDA + U et mBJ .	90
3.30	Densité totale des états de BaDyO3 à l'aide de l'approximation LSDA, LSDA + U et mBJ.	92
3.31	Densités totales et partielles des états de BaDyO3 dans l'approximation LSDA + U.	93
3.32	La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique pour BaDyO3. . .	96
3.33	Conductivité optique, indice de réfraction et réflectivité de BaDyO3	98
3.34	Conductivité optique, indice de réfraction et réflectivité de BaDyO3	100

Liste des tableaux

3.1	Valeurs calculées, analytiques et expérimentales des $a(A^o)$, du $V(A^o)^3$, B, B' , des rayons critiques (r_C) et des facteurs de tolérance de XThO3	50
3.2	Valeurs calculées, analytiques et expérimentales de l'énergie de Gap de XThO3	51
3.3	Valeurs de l'indice de réfraction et de la constante diélectrique statique . .	57
3.4	Constantes élastiques (C11, C12 et C44, en GPa), module d'élasticité (B, en GPa), facteur d'anisotropie élastique (A), pression de Cauchy (CP, en GPa), module d'Young (E, en GPa), ($G = C44$, en GPa), le module de cisaillement tétragonal (G, en GPa) à $P = 0$ et $T = 0$	63
3.5	Module de cisaillement de Reuss (GR, en GPa) et de Voigt (GV, en GPa), module de cisaillement en colline (G, en GPa), coefficient de Poisson, vitesse longitudinale et paramètre de Kleinman 0 et $T = 0$	63
3.6	Densité (kg.m-3), vitesse longitudinale, vitesse transversale et vitesse moyenne (ms-1) et température de Debye (K) à $P = 0$ et $T = 0$	64
3.7	Les positions atomiques (x, y, z) optimisées avec GGA du BaThO3, en comparaison avec les valeurs expérimentales.	74
3.8	Valeurs calculées, analytiques et expérimentales des $a(A^o)$, du $V(A^o)^3$, $B, B', Eg, Eg(mBJ)$ et $E0$ de BaThO3	75
3.9	Paramètres calculés du réseau d'équilibre : a [\AA], b [\AA], c [\AA], module de masse B (GPa), dérivé de compressibilité (B') et le volume de la cellule [\AA^3] de BaDyO3 orthorhombique obtenu avec LSDA et approximations indftd3.	86
3.10	Moments magnétiques calculés pour plusieurs sites du BaDyO3 orthorhombique avec : LSDA, LSDA + U et l'approximations mBJ.	94

Introduction générale

Les propriétés physiques des matériaux sont devenues de plus en plus très importantes pour les chercheurs afin de trouver de nouveaux matériaux qui répondent au besoin du développement technologique et cela pour le confort et la civilisation humaine. Les industriels spécialistes dans le domaine des matériaux peu coûteux et modernes pour les technologies avancées. Les matériaux dont la structure des pérovskites contiennent un grand nombre de composés allant des isolants aux supraconducteurs et des composés diamagnétiques aux composés magnétorésistances colossaux [CMR].

Les pérovskites font une grande partie des manteaux de la croûte terrestre et donc l'étude des propriétés physiques de ces composés est hautement souhaitable à cause de leurs importances dans le domaine technologique, ils révèlent de nombreuses propriétés physiques intéressantes du point de vue étude théorique et expérimental, qui touchent la haute puissance thermoélectrique, la ferroélectricité, la supraconductivité, l'ordre de charge, et le transport dépendant du spin, la magnétorésistance colossale et l'interaction des propriétés structurelles, magnétiques et optiques sont les caractéristiques communément observées de ces matériaux. Ces matériaux sont fréquemment utilisés comme capteurs, substrats, électrode catalytique dans les piles à combustible et sont également des candidats prometteurs pour l'optoélectronique.

La structure pérovskite est de la forme générale ABC_3 , qui est iso-électronique au composé $CaTiO_3$, la plupart de ces composés existent dans les oxydes ($BaThO_3$, $SrThO_3$, $CaThO_3$, $LaAlO_3$..etc.), les fluorures ($CsPbF_3$, $RbZnF_3$...etc.), les halogénures plus lourds, les hydrures, les sulfures,.. etc.

Les pérovskites cubiques sont reconnus comme des pérovskites idéales avec le groupe spatial $Pm\bar{3}m$ (#221). Les matériaux appartenant à cette classe ont un grand potentiel pour diverses applications de dispositifs en raison de leur structure cristalline simple et de leurs propriétés diélectriques et ferroélectriques uniques [1]-[7]. Ils ont pris un usage très répandu en tant que matériau tampon ou substrat pour les films minces d'oxyde et la croissance hétéroépitaxiale de supraconducteurs à haute température [8].

La réussite de la fabrication de MOSFETS de GaAs de grande taille sur substrat de

Si en utilisant la pérovskite cubique comme couche tampon a augmenté l'intérêt pour ces composés [9].

En raison de l'intérêt croissant pour ces composés, et de leur utilisation extensive dans la technologie existante et les applications potentielles possibles dans les dispositifs futuristes de haute technologie, l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques de ces pérovskites est fortement utilisée [10].

La recherche computationnelle offre des opportunités prometteuses en physique de la matière condensée et donne la possibilité de modéliser tout type de matériau, cette approche prédire des diverses propriétés en connaissant seulement sa structure avec des méthodes appelées *ab-initio* ou des calculs de premier principe. L'avantage dans cette étude est qu'aucune information expérimentale n'est nécessaire pour envisager le comportement d'un matériau avant sa synthèse [11]. En outre, ces calculs ont certainement un grand avantage sur les expériences réelles parce qu'on a un contrôle sur presque toutes les variables dans la modélisation et simulations des matériaux. Un tel contrôle sur les variables rend possible la conception d'expériences qui peuvent être réalisées pour comprendre mieux la dépendance et le comportement d'un matériau sur une variable spécifique.

Dans un calcul, il est tout à fait simple de modifier la structure cristalline, de remplacer ou d'éliminer un atome, de faire varier la pression appliquée, de produire des déformations arbitraires, d'injecter les spins et ainsi de suite et d'évaluer ensuite les résultats de ces contraintes sur les propriétés.

La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) est peut-être une parmi les meilleurs progrès de la physique depuis le début de la mécanique quantique, qui peut utiliser plusieurs systèmes facilement. *Hohenberg* et *Kohn* [12] construit la théorie en 1960 et en reconnaissance de cette réalisation *Walter Kohn* avec *John Pople* a reçu le prix *Nobel* (1998) en chimie. Les simulations par la DFT ont été approuvées pour être un outil précis et cohérent pour le traitement de nombreux problèmes corporels dans la physique de la matière condensée. Les progrès de la technologie informatique et des algorithmes améliorés ont rendu possible la simulation de grands systèmes contenant 100 ou plus d'atomes dans une cellule unitaire. Ces techniques sont également utilisées pour résoudre une quantité importante de problèmes réels.

Le succès de cette méthode est remarquable dans l'explication, la reproduction et la prédiction d'une grande variété de phénomènes de matériaux. Des exemples spécifiques sont les premières prédictions des transitions de phase dans le silicium sous haute pression[13], la détermination des géométries d'adsorption stable et métastable sur les surfaces métalliques [14], la dépendance à la composition du comportement magnétique induit par la pression dans la pérovskite [15], ainsi que de nombreux succès dans la compréhension des propriétés optoélectroniques et magnéto-optiques de différents composés.

Dans cette thèse, nous étudions les propriétés structurales et optoélectroniques des pérovskites cubiques et orthorhombique en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode des ondes planes augmentée linéarisée à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k [16] dans différentes approximations dans différentes approximations LDA et GGA pour calculer et comparer ces propriétés.

Au premier lieu nous avons étudié et calculé les paramètres de réseau, les modules de compressibilité B et leurs première dérivée B' afin de déterminer les propriétés structurales, les propriétés électroniques sont interprétées en termes de structure de bande et de densité d'états. Les liaisons chimiques sont exprimées par les parcelles électroniques de densité de charge ainsi que les propriétés optiques qui sont basées sur la fonction diélectrique complexe, l'indice de réfraction complexe, la réflectivité, la fonction de perte d'énergie, la conductivité optique, et le coefficient d'absorption qui nous renseigne sur le nombre effectif d'électrons prenant part aux transitions optiques, est finalement les propriétés magnétique.

Par le biais de ce travail nous avons fourni des informations sur la compréhension des propriétés optoélectroniques des pérovskites cubiques et discuter également diverses applications importantes de ces composés. Ce travail couvre également le manque de données théoriques sur les propriétés structurales et optoélectroniques de ces matériaux.

Notre but est d'identifier et d'étudier les différentes propriétés des pérovskites cubiques de type $X\text{ThO}_3$ où ($X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) et pérovskites orthorhombique de type BaYO_3 où ($Y = \text{Th}, \text{Dy}$) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW, notre choix s'est porté essentiellement sur le thorate de calcium, le thorat strontium et le thorat de baryum qui font l'objet de plusieurs travaux, on peut citer : *Moreira et Dias* qui ont étudié la détermination des paramètres du réseau de la pérovskite cubique par l'expression empirique [1], *Mishra et al* [17] ont étudié la stabilité thermodynamique, d'autres propriétés physiques telles que la capacité thermique BaThO_3 [18], l'énergie de Gibbs [19][20], sont également présentées. La première synthèse SrThO_3 par voie solide conventionnelle a été rapportée en 1947 par *Marie-Szabo* [21]. Récemment, *Subasri et al* [22] ont noté que la solubilité limitée de l'oxyde de thorium SrO et la formation de la phase ternaire seulement ne sont pas atteintes. D'autre part, le SrThO_3 est préparé correctement par une technique sol-gel par combustion de gel [23][24]. Le strontium est l'un des produits de fission, les propriétés des pérovskites comme thorate de strontium (SrThO_3) a suscité beaucoup d'intérêt au cours de la dernière décennie[20][22]. Les valeurs de l'énergie de Gibbs de SrThO_3 montrent que ce composé est métastable par rapport à ses oxydes constitutifs Il est rapporté que ces matériaux sont souvent utilisés comme capteurs, substrats catalytiques d'électrodes dans une batterie combustible et sont également des matériaux appropriés pour les dispositifs optoélectroniques et spintroniques [25][123].

Ces dernières années peu de calculs ab-initio sur la structure électronique et magnétique des composés orthorhombiques BaYO_3 ($Y = \text{Th}, \text{Dy}$) ont été effectués. On peut citer les travaux de *Alexander.I et al* [27] et *L. Gabriel et al*, qui ont calculé les propriétés thermo physique de composé BaThO_3 par la méthode de réaction à l'état solide. Il est important de noter qu'il n'y a pas de données théoriques et expérimentales disponibles pour le composé BaDyO_3 et c'est pourquoi, nous sommes motivés pour étudier ce matériel théoriquement.

Cette thèse est composée en cinq chapitres, le chapitre un nous montrons l'intérêt général des pérovskites, un deuxième chapitre consacré pour l'explication de plusieurs propriétés physiques qui dévoilent l'importance des pérovskites, un quatrième chapitre pour une brève introduction de la DFT et les détails de calcul, un dernier chapitre est destiné pour discuter les résultats, qui se présente en deux parties : partie(1) une étude détaillée sur les propriétés structural, optoélectronique, thermodynamique et élastique des pérovskites cubique XThO_3 ($X=\text{Ca}, \text{Sr}$ et Ba), partie(2) contient une étude détaillée sur la stabilité structurale et magnétique, les propriétés électronique, optique des pérovskites orthorhombique BaYO_3 ($Y=\text{Th}$ et Dy), à la fin une conclusion suivi des perspectives.

Chapitre 1

Matériaux pérovskites

1.1 Introduction

La structure pérovskite est l'une des structures les plus courantes dans les composés naturels de formule chimique générale ABC_3 où A et B sont des cations (A plus grand que B) et C est un anion. Le minéral naturel, oxyde de titane de calcium (CaTiO_3) est la première structure pérovskite qui à été découvert dans les montagnes de l'*Oural* de la *Russie* en 1839 par *Allemand Gustave Rose* [28]. Pour ensuite, le nommer pérovskite en l'honneur du minéralogiste *Lev Aleksevich Von Perovski* [29].

Les propriétés essentielles de ces composés pour leurs applications technologiques dépendent en grande partie de choix des éléments A et B et de la coordination des ions dans la structure pérovskite. Par conséquent, la compréhension de diverses propriétés de ces composés est cruciale dans la compréhension de ces pérovskites.

1.2 Les pérovskites

1.2.1 La structure pérovskite ABC3

En général, les pérovskites (ABC₃) ont une disposition cubique avec un cation A au coin, B dans le milieu et l'anion C aux faces de la cellule cubique [30]. Le cation A dans la structure pérovskite est coordonné avec 12 atomes et le cation B est coordonné avec 6 atomes, la structure ressemble à un réseau d'octaèdres BC₆ partagés en coin, où tous les angles B-C-B sont 180°.

Une structure pérovskite cubique idéale de ABC₃ est représentée sur la Figure 1.1, où la sphère bleue représente le cation A, la sphère jaune est pour B et la sphère rouge sont des anions C. L'anion C est souvent de l'oxygène, mais les pérovskites avec d'autres anions comme F^- [31], Br^- [32] ou S^{2-} [33] etc, également connu.

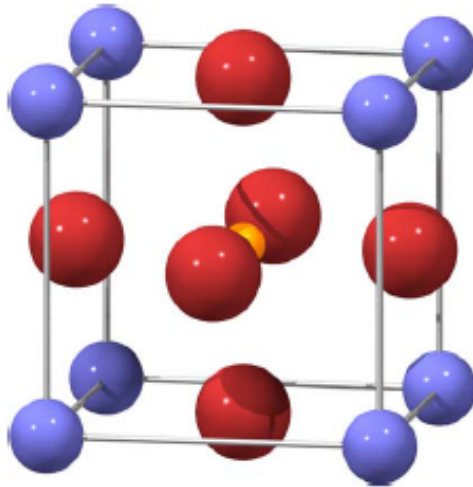


FIGURE 1.1 – cellule unitaire cubique pérovskite

La pérovskite existe à l'état nature est associée à plusieurs minéraux tels que : chlorite, talc, serpentine et melilite, elle présente un aspect métallique dont la couleur peut être noire, brune ou brun-rouge mais elle peut parfois être légèrement transparente. En plus elle a une densité de 4,0 et une dureté de 5,5 sur l'échelle de *Mohs* [34]. Les premières pérovskites synthétisées ont été produites par *Goldschmidt* (1926) de l'Université d'*Oslo* (*Norvège*) [35], ce qui a conduit à l'emploi du terme pérovskite comme une description d'une classe de composés qui partagent la même formule générale CaTiO₃. Cette structure idéale correspondant à la formule ABC₃ qui est formée d'un empilement de cubes construits avec 3 types d'atomes A, B et C où :

1. A : un cation de grand rayon ionique (A : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K,) avec douze anions d'oxygène comme proches voisins (coordination égal à 12).
2. B : un cation de rayon ionique plus faible (B : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta..) de valence plus grande entourée par six anions d'oxygène comme proches voisins (coordination 6).
3. C : un anion qui peut être oxyde ou fluorure, et dans d'autres cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydruure, possédant dans cette structure six proches voisins (4 cations de type A et 2 de type B).

Cette famille structurale est importante en termes de diversité de composition et d'abondance (voir figure 1.2). Les statistiques ont montré que plus de 50% du volume terrestre est composé de minéraux pérovskites.

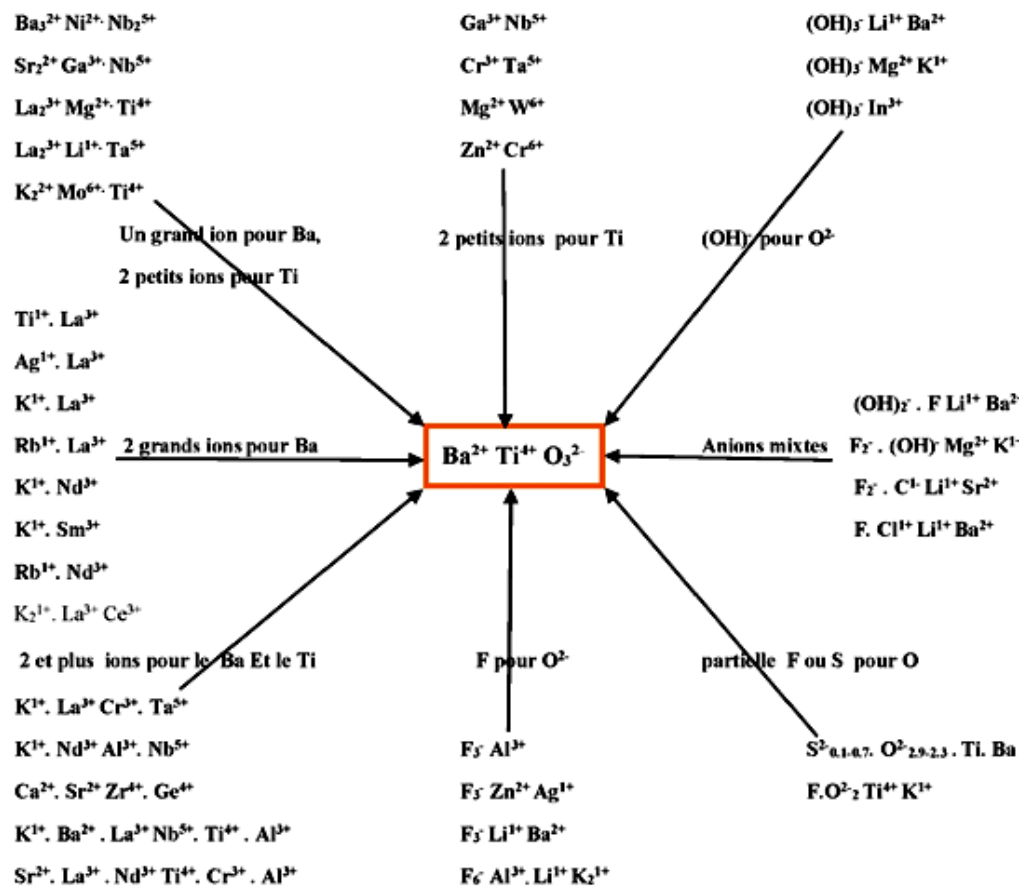


FIGURE 1.2 – Cristalochimie de substitution multiple des ions dans la pérovskite

1.2.2 La structure pérovskite ABO₃

Les matériaux oxydes de type pérovskite ABO₃[36] ont marqué un intérêt grandissant depuis de nombreuses années grâce à la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure (selon le besoin). Les modifications de ces éléments entraînent un changement des propriétés intrinsèques du matériau produisant ainsi de nouvelles propriétés physiques en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B. On peut également obtenir le même réseau par une répétition de structure cubique où les atomes A occupent le centre du cube, les atomes B les sommets et les atomes d'oxygène le milieu des arêtes du cube. On distingue généralement deux types de pérovskites suivant l'occupation des sites A et B figure 1.3 :

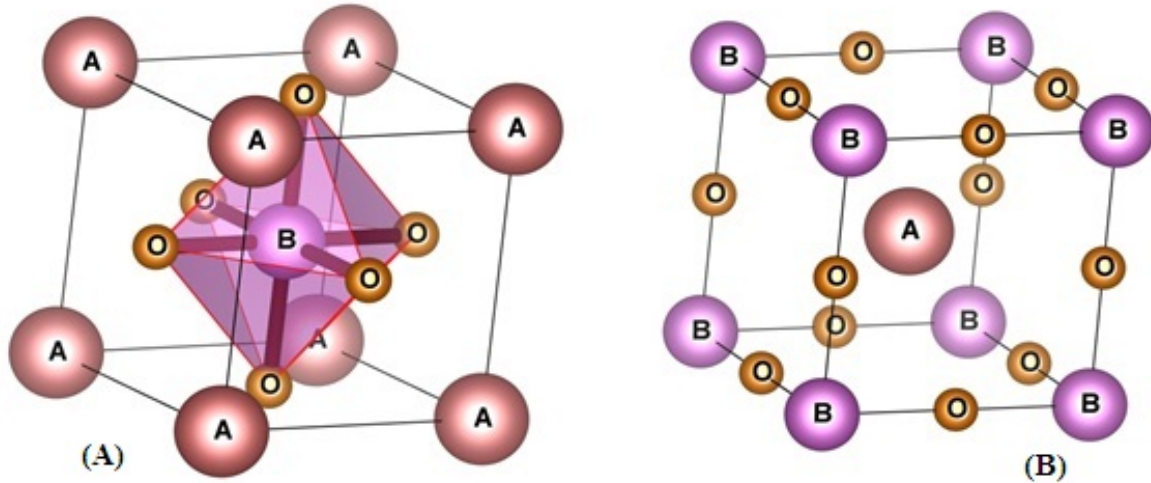


FIGURE 1.3 – représentations de la structure pérovskite

1. Les structures pérovskites simples

Ce sont les structures ABO₃ dont les sites A et B sont occupés respectivement par un seul type de cation (BaTiO₃, KNbO₃, NaTaO₃, CaTiO₃, PbTiO₃, BaMnO₃, K₂NbO₆,).

2. Les structures pérovskites complexes

Ce sont les structures dont l'un des sites A ou B est occupé par différents types de cations (PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃, PbSc_{1/2}Ti_{1/2}O₃, Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃, La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃, PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O₃, PbCo_{0.25}Mn_{0.75}O₃...).

Dans la symétrie $Pm\bar{3}m$ les pérovskites sont non polaires. Les structures polaires correspondent à des symétries plus basses, leurs mailles présentent alors de légères déformations de type quadratique, orthorhombique ou rhomboédrique dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique (Dans certains cas, la maille peut-être distordue mais non polaire ex : CaSnO_3).

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 schématisées sur la Figure 1.4 ou les 3 axes d'ordre 4 (A4) dans la phase quadratique, les 6 axes d'ordre 2 (A2) dans la phase orthorhombique et les 4 axes d'ordre 3 (A3) dans la phase rhomboédrique.

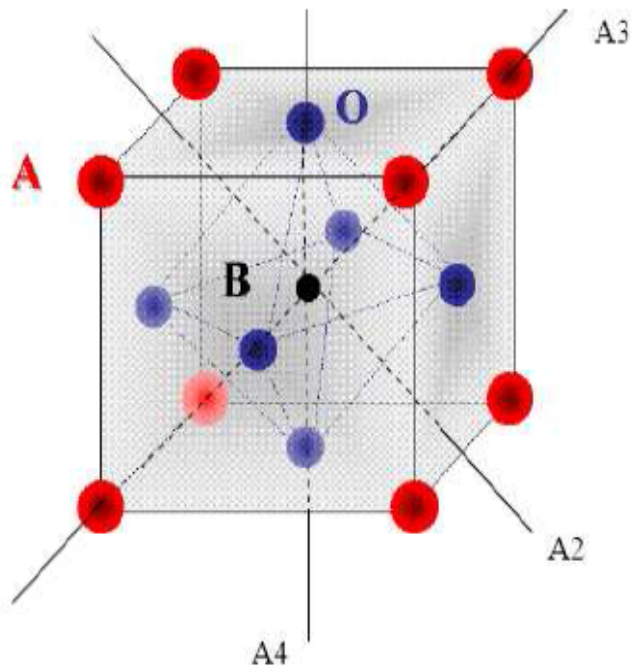


FIGURE 1.4 – Directions de déformations privilégiées dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre des ions d'oxygènes

1.2.3 La structure pérovskite idéale

La structure pérovskite idéale est une structure cubique, de formule chimique ABO_3 ou la somme des états de valence des cations A et B doit être égale à +6 pour préserver la neutralité électrique : $A^{1+}B^{5+}O^{3-}$ (KNbO_3), $A^{2+}B^{4+}O^{3-}$ (BaTiO_3) ou $A^{3+}B^{3+}O^{3-}$ (LaTiO_3), On note que peu de composés pérovskites présentent la structure idéale cubique. Les pérovskites peuvent donc être considérées comme la combinaison de deux oxydes : un oxyde d'un élément à caractère ionique (le cation A) et un oxyde d'élément de transition

à caractère plus covalent (le cation B). La structure pérovskite permet d'accueillir sur ses sites A ou B la plupart des cations métalliques du tableau périodique et même très souvent plusieurs cations différents sur le même site [37].

D'après les recherches scientifiques réalisées on peut dire qu'à haute température le groupe d'espace auquel appartient la pérovskite cubique est $Pm-3m$, nommé variété prototype, correspondant à la structure para électrique [38]. En contrepartie, quand la température diminue, ce composé peut traverser différentes transitions de phases de type polaire ou non polaire [39].

On note que la pérovskite de la forme ABO_3 de nature cubique selon l'origine de la maille et les positions de *Wyckoff* correspondantes, mais les chercheurs ont trouvé que cette structure cubique n'est pas adoptée par tous les composés ABO_3 car on peut retrouver aussi d'autres structures cristallines (par exemple $LiNbO_3$, $YMnO_3$ ou $BaThO_3$) comme la structure hexagonale ou orthorhombique [40] traités dans ce travail ($BaThO_3$ un cas de nos cations et anions choisis). La représentation structurale de la pérovskite peut-être effectuée en plaçant l'origine sur un des deux cations A ou B qui correspond principalement à la représentation de *Miller et Love* [41]. L'atome A se trouve au milieu de huit octaèdres d'oxygènes, que l'on appelle cavité cub-octaédrique, avec douze oxygènes comme premiers voisins, et l'atome B a comme premiers voisins six oxygènes qui forment un octaèdre autour de lui, que l'on appelle cavité octaédrique BO_6 . Lorsque le centre des charges positives coïncide, statistiquement, avec le centre des charges négatives, c'est-à-dire avec le centre de l'octaèdre, le matériau est piézoélectrique (PE).

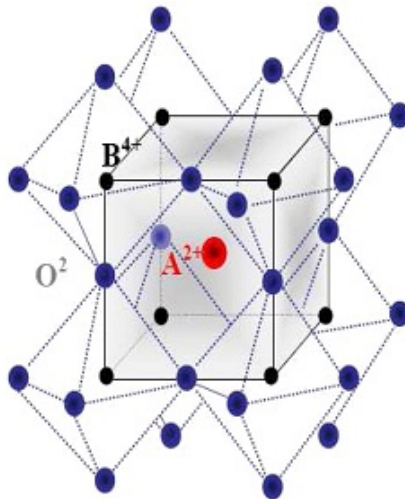


FIGURE 1.5 – Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3

La première forme de la représentation de *Miller* et *Love* Figure 1.3(A) comme origine de la maille et positions de *Wyckoff* suivantes :

1. L'atome A en 0.0, 0.0, 0.0 (1a), sommets des cubes.
2. L'atome B en 0.5, 0.5, 0.5 (1b), centres des cubes.
3. L'atome O en 0.5, 0.5, 0.0 (3c), faces des cubes.

Quant à la deuxième forme de la représentation 1.3(B), elle a comme origine, la maille et les positions de *Wyckoff* suivantes :

1. L'atome A en 0.5, 0.5, 0.5 (1b), centres des cubes.
2. L'atome B en 0.0, 0.0, 0.0 (1a), sommets des cubes.
3. L'atome O en 0.5, 0.0, 0.0 (3d), milieu des arêtes des cubes.

Lorsque l'on abaisse leur température, les pérovskites s'écartent de cette structure cubique idéale de plusieurs façons :

- Distorsion de l'ensemble de la maille, dans lequel on retrouve un allongement dans une direction cristallographique particulière (ferroélasticité).
Décalage de l'ion A du centre du cube octaèdre d'oxygènes, ou de l'ion B du centre de l'octaèdre d'oxygènes (ferroélectricité).
- Rotation des octaèdres d'oxygènes autour d'un axe (antiferrodistorsion).
- Déformation des octaèdres d'oxygènes (effet *Jahn-Teller*).
Dans la symétrie Pm-3m les pérovskites sont non-polaires, les structures polaires correspondent à des symétries plus basses, leurs mailles présentent alors de légères déformations de type quadratique, orthorhombique ou rhomboédrique dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique et des déplacements ferroélectriques [42]. Ce qui était acquis auparavant, mais dernièrement on a retrouvé le caractère ferromagnétique aussi présent qui est dû principalement à ces modifications [43].

Conditions de stabilité d'une structure pérovskite

La stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement de deux facteurs : le facteur de tolérance t et l'ionicité des liaisons anions-cations.

- **Facteur de tolérance t** : Ce facteur est très important pour la plus part des pérovskites, car on sait que la taille des cations A et B joue un rôle essentiel pour qu'une maille pérovskite soit stable ou non et aussi pour l'existence des distorsions. Une analyse géométrique simple permet de prédire les phénomènes évoqués ci-dessus.

Considérons la maille pérovskite idéale (cubique) présentée sur la 1.1 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 côté $r_B + r_o$ et celle de l'hypoténuse $r_A + r_o$ (r est rayon de chaque ion).

C'est ce qui a été trouvé par *Goldschmidt* en 1927 [44] qui a défini ainsi un critère dimensionnel, appelé facteur de tolérance t (facteurs de *Goldschmidt*), qui tient compte de la taille des ions pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure pérovskite comme :

Avec : d_{A-O} et d_{B-O} les distances cation-oxygène.

D'après ce critère, la structure cubique est observée pour t très proche de 1, les limites de stabilité de la phase pérovskite (plus ou moins distordue) étant définies par t compris entre 0.75 et 1.06 [45, 46]. Ainsi chaque distorsion de la structure cubique implique un écart de t par rapport à sa valeur idéale. En fonction de la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs situations, schématisées dans le tableau suivant 1.6 :

$t < 0,75$ ilménite	0,75 < t < 1,06 pérovskite			$t > 1,06$ hexagonal
	0,75 < t < 0,96 <i>distorsion orthorhombique</i>	0,96 < t < 0,99 <i>distorsion rhomboédrique</i>	0,99 < t < 1,06 <i>cubique</i>	

FIGURE 1.6 – Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance

- **L'ionicité des liaisons anions-cations** : Le second paramètre qui définit un critère de stabilité est l'ionicité de la liaison anion-cation. Le caractère ionique d'une composition ABO₃ est quantifié à partir des différences d'électronégativités données par l'échelle de *Pauling* [40] :
Où : sont respectivement les différences d'électronégativité entre A et O, B et O. La structure pérovskite est d'autant plus stable quand les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique. Les pérovskites à base de plomb de type covalent sont moins stables que les pérovskites plus ioniques comme BaTiO₃ [41].

1.2.4 Pérovskite tétragonale

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est probablement la forme du BaTiO₃ ferroélectrique à la température ambiante, avec $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ et $Z = 1$. Dans ce cas, les octaèdres TiO₆ sont légèrement distordus (une liaison Ti-O à 1.86 \AA , quatre à 2.00 \AA et une plus longue à 2.17 \AA). Le Baryum est coordonné par quatre oxygènes à 2.80 \AA , quatre à 2.83 \AA et quatre autres à 2.88 \AA . Dans l'isotype PbTiO₃, les polyèdres TiO₆ sont plus tordus que dans BaTiO₃, cela peut-être lié à une puissance plus grande de polarisation et le rayon ionique du Pb (II), ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation[47].

1.2.5 Pérovskite Rhomboédrique

En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique. Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer à une autre maille contenant une ou deux formules unitaires respectivement avec les angles rhomboédriques $\alpha \approx 90^\circ$ où $\alpha \approx 60^\circ$. Cependant, les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec $\alpha = 60^\circ$.

Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont LaAlO₃, PrAlO₃, LaNiO₃ et LaCoO₃. LaCoO₃ a une structure rhomboédrique à la température ambiante, mais à température élevée, il subit deux transitions de phases intéressantes[48], se transformant en une autre phase Rhomboédrique (R3c à R3). Aussi, le cobalt trivalent est ordonné de telle manière à avoir une alternance des plans (111) avec spin-haut et spin-bas des ions Co (III). Au-dessus de 937°C une deuxième transition se produit, dans laquelle le groupe d'espace R3 est maintenu mais l'angle change abruptement de 60.4 à 60.0° .

1.2.6 Pérovskite Orthorhombique

La structure GdFeO₃ est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues, son groupe d'espace est Pbnm et ces paramètres de mailles sont : $a = 5.346 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$ et $c = 7.666 \text{ \AA}$ avec $Z = 4$. Ces derniers sont liés au pseudo maille cubique : $a \sim b \sim \sqrt{2a'}$ et $c \sim 2a'$ [49].

Dans cette structure, les octaèdres de FeO₆ sont distordus et inclinés. En outre, le polyèdre GdO₁₂ est sévèrement distordu, montrant des coordinations (8 + 4). D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique-distordue sont NaUO₃, NaMgF₃, LaYbO₃ et un grand nombre de composés de lanthanide de type LnCrO₃, LnGaO₃, LnFeO₃, LnMnO₃, LnRhO₃, etc.

1.2.7 Pérovskite monoclinique et triclinique

Les mailles unitaires monocliniques (BiMnO₃, BiScO₃) ou tricliniques (AgCuF₃ et CsPbI₃, PbSnO₃, BiCrO₃, etc.) ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans d'autres cas, ces mailles se sont avérées être des pseudo-mailles d'une vraie maille multiple, par exemple, les phases de type GdFeO₃ ont été fréquemment classées sur les bases d'un pseudo-maille monoclinique.

1.2.8 Polymorphisme

Comme indiqué précédemment, un grand nombre de matériaux pérovskites présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes par rapport à ces propriétés physiques et à leurs applications. Par exemple, dans BaTiO₃ et KNbO₃ on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures :

$$\textit{Rhombodrique} \longleftrightarrow \textit{orthorhombique} \longleftrightarrow \textit{tetragonale} \longleftrightarrow \textit{cubique}$$

Ces changements de phases sont réversibles et toutes ces formes polymorphes possèdent une maille unitaire pseudo-cubique avec $a = 4A^{\circ}$. Il convient de noter que les trois formes sont ferroélectriques à basse température.

1.2.9 Ferroélectricité, ferromagnétisme et multiferroïcité

Les cristaux ferroélectriques démontrent une polarisation spontanée de la charge qui peut être contrôlée par un champ électrique externe. La polarisation spontanée est observée dans BaTiO₃ [51], LiNbO₃ [52] et KNbO₃ [53], ainsi que dans d'autres pérovskites. Dans BaTiO₃, ce comportement est lié au facteur $t > 1$, ce qui signifie que l'ion Ti^{+4} est légèrement petit pour le vide octaédrique et peut se brancher dans l'interstice octaédrique. Des moments similaires des ions Ti^{+4} voisins se produisent, qui créent un dipôle net et donc une polarisation macroscopique pour un état ferroélectrique ordonné de longue portée.

Ces matériaux ont deux minimums stables auxquels la polarisation macroscopique est dans la direction opposée et peuvent être commutés par l'application de champ électrique. Ces deux états stables sont représentés par 0 et 1 qui rappelle l'algèbre de Boole sur laquelle les ordinateurs sont construits. Comme un seul bit de mémoire peut-être basé sur 0 ou 1 et donc ferroélectrique trouver des utilisations dans les dispositifs de mémoire [54]. Des recherches de ces matériaux ont été montrés au cours des dernières années en raison de la réalisation indiquant que ils sont très utiles pour les applications de dispositifs technologiques et ils sont non seulement utilisés pour des dispositifs de mémoire, mais

également favorables aux transducteurs (en raison de la piézoélectricité), aux aigus et aux diélectriques [55].

Un cristal ferromagnétique démontre une aimantation spontanée, qui est due à la présence d'ions métalliques de transition à coque ouverte ayant des polarisations de spins parallèles, et peut-être commandé en appliquant un champ magnétique. Les matériaux ferromagnétiques ont également gagné une grande attention sur les quelques décennies perdues en raison de leur utilisation potentielle dans les applications de haute technologie. Ce comportement a été observé dans plusieurs pérovskites comme BaRuO₃ [56], La_{0.95}Mg_{0.05}MnO₃ et La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ possède une caractéristique intéressante de la ferroélectricité et du ferromagnétisme dans la même phase. Le premier matériau ferromagnétique qui présentait un comportement ferroélectrique était le boracite d'iode nickel (Ni₃B₇O₁₃I) [57].

Les matériaux magnéto-électriques multiferroïcs sont extrêmement rares, cela est dû au fait que les ions métalliques de transition d réduisent la tendance des distorsions ferroélectriques décentrées. Par conséquent, pour subsister, le ferromagnétisme et la ferroélectricité simultanément, une force motrice supplémentaire électronique ou structurelle, doit être là [55].

La pérovskite BiMnO₃ est un matériau multiferroïque à basse température prometteur, qui présente la ferroélectricité ainsi que le ferromagnétisme [9], Le multiferroïcs n'a pas d'inversion spatiale ainsi que la symétrie inversion de temps. Les matériaux multiferroïques magnétoélectriques sont importants en raison de leurs propriétés collectives qui ouvrent un tout nouvel ensemble de possibilités pour des applications technologiques avancées.

1.2.10 Propriétés isolantes, semi-conductrices, conductrices et supraconductrices

Beaucoup des pérovskites montrent un comportement isolant dû à l'absence d'électrons libres dans la bande de conduction. Certains de ces matériaux présentent également une large gamme de propriétés conductrices et semi-conductrices motivantes et utiles, par ex. KNbO₃ affiche un comportement semi-conducteur, tandis que LaNiO₃ est conducteur. Ceci peut-être rationalisé en examinant la configuration électronique de l'ion B, par exemple, SrTiO₃ avec l'ion (d^0)Ti⁺⁴ isolant car il n'a pas d'électrons dans la couche de conduction, alors que LaNiO₃ avec (d^7)Ni⁺³ est conducteur. Un autre exemple intéressant est LaCoO₃, où la configuration (d^6) provoque une division, dans la bande de conduction entre t_{2g} rempli et par exemple des orbitales conduisant le composé à un isolant à l'état fondamental.

La supraconductivité à haute température (T_c) est un domaine fascinant de la re-

cherche sur la pérovskite depuis sa découverte. Certaines matières pérovskites possèdent une supraconductivité à des températures élevées, le premier supraconducteur à haute température découvert était $\text{La}_{2-x}\text{BxCuO}_4$ [51]. Aussi, cette propriété a été observée également dans $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ [52].

1.2.11 Propriétés optoélectroniques

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 [58], tandis que RbCaF_3 a un gap de plus de 10 eV [59], 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 matériaux pérovskites [60, 61, 62] dans un accord raisonnable avec le résultat expérimental.

1.3 Application technologique des matériaux pérovskites

Les pérovskites jouent un rôle important dans la technologie de l'industrie. Elles sont utilisées dans les mémoires, les condensateurs [63], les appareils à micro-ondes [64], les manomètres et l'électronique ultrarapide [65] Elles sont supraconductrices à des températures relativement élevées [66], elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité) [39], accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) [67] et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique (magnétorésistance) [68]. Les pérovskites avec les ions de métaux de transition (MT) occupants le site B, montrent une variété énorme de propriétés électroniques ou magnétiques intrigantes [69]. Cette variété est non seulement liée à leur flexibilité chimique, mais également au plus grand degré relié au caractère complexe que les ions de métaux de transition jouent dans certaines coordinations avec l'oxygène ou les halogénures [70]. Tandis que le magnétisme et les corrélations électroniques sont habituellement liés aux couches d'électrons 3d non remplies, des propriétés diélectriques prononcées sont reliées aux couches d'électrons 3d remplies [71]. Ces matériaux très prometteurs trouvent

de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes [72], les colorants non polluants [73], les cellules photovoltaïques [74] ou les piles à combustibles [75].

Les pérovskites ont des possibilités d'utilisation quasi universelles car il est possible de faire varier dans des limites très larges leurs propriétés, pour cette raison *A.Reller* et *T. Williams* les ont appelées les caméléons chimiques « Perovskites - chemical chameleons » [76].

Chapitre 2

Méthodes et concepts

2.1 La méthode de calcul FP-LAPW

2.1.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Introduction

Les techniques de calcul de la structure électronique mises au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes; elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont pu parfois remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

La compréhension des propriétés des matériaux consiste à étudier le système d'électron et de noyaux fortement interagissant qui le constituent. La résolution des problèmes quantiques constitués par les systèmes physiques de différentes natures (atomes, molécules ou solides) est traités dans la branche de la matière condensée et 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, comme la déclarer *Dirac* en 1926.

$$H\psi = E\psi \tag{2.1}$$

E :Energie totale du système.

ψ :Fonction d'onde (fonction propre).

\hat{H} :Hamiltonien.

L'une des techniques adoptées pour surmonter ce type de problèmes cruciaux est le recours à des approximations des systèmes réels 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 ouvre ainsi qu'à celui de la base des fonctions d'essai à appliquer, des choix entièrement dépendant de la nature des problèmes à résoudre. La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT)[77, 78] est utilisée comme un outil mathématique pour la résolution des problèmes à plusieurs corps, du type de ceux rencontrés dans les études des systèmes poly-électroniques corrélés, en général, et des solides cristallins, en particulier. A l'opposé de la théorie de *Hartree-Fock* (Approximation, HFA) [78] décrivant des électrons individuels en interaction avec le reste des électrons et des noyaux du milieu, la théorie de la DFT est basée sur une description du système en entier de manière à constituer une meilleure approximation pour la résolution de ce type de problèmes poly-électroniques [78].

$$\hat{H}_{tot} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{n-n} \quad (2.2)$$

Où :

\hat{T}_n : est l'énergie cinétique des noyaux

$$\hat{T}_n = \sum_A^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_{\vec{R}_A}^2 \quad (2.3)$$

\hat{T}_e : est l'énergie cinétique des électron

$$\hat{T}_e = \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2M_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 \quad (2.4)$$

Les opérateurs énergie potentielle électron-noyau, noyau-noyau et électron-électron sont les sommes des interactions coulombiennes entre particules chargées :

\hat{V}_{e-e} : est l'énergie d'interaction des électrons.

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^M \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|r_i - R_j|} \quad (2.5)$$

\hat{V}_{e-n} : est l'énergie d'interaction entre les électrons et noyaux :

$$\hat{V}_{e-n} = \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \sum_A^M \sum_i^N \frac{Zn_e^2}{|r_i - R_A|} \quad (2.6)$$

\hat{V}_{n-n} : est l'énergie d'interaction des noyaux :

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A Z_B e^2}{|R_B - R_A|} \quad (2.7)$$

La solution de l'équation (2-2) conduit à la résolution d'un problème à N corps se trouvant en interaction. Il est hors de question des résoudre ce problème exactement. Afin de trouver des états propres approximés acceptables, nous avons besoin de faire des approximations. Trois approximations sont utilisées pour résoudre cette équation.

2.2 Les approximations proposées pour résoudre l'équation de *Schrödinger*

2.2.1 L'approximation de *Born Oppenheimer*

Cette approche est aujourd'hui à la base de beaucoup de calculs en physique de la matière. Cette dernière [80] consiste à faire séparer les mouvements des noyaux de celui des électrons, du fait que les noyaux sont plus lourds par rapport à celui des électrons. Par conséquent, ils se déplacent beaucoup plus lentement que ces derniers. Suivant *Born* et *Oppenheimer*, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. Alors un nouveau Hamiltonien des électrons est défini comme suit :

$$\hat{H}_{tot} = \hat{T}_{el} + \hat{T}_{noy-el} + \hat{T}_{el-el} \quad (2.8)$$

Le problème est maintenant purement électronique et néglige les vibrations du réseau ; ce qui donne à cette approximation le nom adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre.

Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (II.8) dont les premières sont les méthodes de *Hartree-Fock* basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais

elles sont moins précises pour les solides. Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Son histoire revient à la première trentaine du 20^{ème} siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de *Hohenberg* et *Kohn* [12]. Ces auteurs ont 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 $\rho(r)$ au lieu de sa fonction d'onde.

2.2.2 Approximation de *Hartree* (électron libre)

Dans cette approximation, *Hartree* [81] décrit la fonction d'onde à n électrons comme un produit de n fonctions mono-électroniques en utilisant une forme approchée pour les fonctions d'ondes :

$$\psi_{\text{approche}} = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) \dots \psi_n(r_n) \quad (2.9)$$

L'approximation de *Hartree* 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 les états de spin, donc, la répulsion inter-électronique 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 alors, elle ne satisfait pas au principe de Pauli qui exige le changement de signe de la fonction d'onde quand il y a une permutation de deux électrons, la fonction totale doit être asymétrique et représentée sous la forme suivante :

$$\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = -\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) \quad (2.10)$$

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

2.2.3 Approximation de *Hartree -Fock*

Fock a montré qu'en exprimant la relation de *Hartree* (2.6) à l'aide d'un déterminant de *Slater* (2.7) on tient compte plus finement des interactions [82].

$$\psi(r_i) \frac{1}{\sqrt{N!}} \psi_e = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_1(r_2) & \dots & \psi_1(r_n) \\ \psi_2(r_1) & \psi_2(r_2) & \dots & \psi_2(r_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_n(r_1) & \psi_n(r_2) & \dots & \psi_n(r_n) \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

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

$$E(\psi) = \frac{\int \psi H \psi^* dt}{\int \psi^* \psi dt} \quad (2.12)$$

La procédure de minimisation de l'énergie est une procédure auto-cohérente avec des contraintes d'ortho-normalité pour les orbitales ; 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 connu comme les équations de *Hartree-Fock*, qui peuvent être vues comme les équations de Schrödinger pour un électron qui se déplace dans un potentiel créé par les noyaux et les autres électrons.

Les résultats sont mieux que ceux de *Hartree* mais encore pas très satisfaisants à cause du terme d'échange, le problème devient beaucoup plus dur à résoudre. Cette approximation est beaucoup utilisée en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elle est moins précise pour les solides. Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

2.3 Fondement de la 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, pour les méthodes DFT, l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique (ρ) du système. Un des grands attraits des méthodes DFT est de résoudre l'équation de *Schrödinger* en ne faisant intervenir que l'observable(ρ).

Avant d'aborder les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité, il paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie : la densité électronique (ρ).

2.3.1 La Densité Électronique

Un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique (ρ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent.

La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x,y,z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N-nombre total

d'électrons- lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\begin{cases} \rho(r \rightarrow \infty) = 0 \\ (\int \rho(r) dr) = N \end{cases} \quad (2.13)$$

(ρ) représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire d défini par r . Ainsi, la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable. Finalement, on peut remarquer que (ρ) semble contenir assez d'informations pour décrire le système tandis que ψ dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires pour la description de la liaison chimique. L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées.

2.3.2 Théorème de *Hohenberg et Kohn*

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les théorèmes de *Hohenberg et Kohn*. Premièrement, *Hohenberg et Kohn* ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$:

$$E = E[\rho(r)] \quad (2.14)$$

Deuxièmement, *Hohenberg et Kohn* montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (2.15)$$

ρ_0 : densité de l'état fondamental.

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \hat{V}_{ext}(r)\rho(r)d_r^3 \quad (2.16)$$

Ou :

$$F[\rho(r)] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.17)$$

La fonctionnelle $F[\rho]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons puisqu'elle ne dépend que de la densité des électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho]$ est connue, il sera

relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de *Hohenberg* et *Kohn* ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho]$.

2.3.3 Les équations de *Kohn* et *Sham*

Kohn et *Sham* [83] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres. Ils ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$. Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie $E_{V_{ext}}[\rho]$ s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0(\rho) + V_H(\rho) + V_{xc}(\rho) + V_{ext}(\rho) \quad (2.18)$$

Où T_0 est l'énergie cinétique du système sans interaction, V_H désigne le terme de *Hartree* (l'interaction de *Coulomb* classique entre les électrons), V_{xc} le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation, et V_{ext} inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. inclut l'interaction coulombienne des électrons

avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de *Hartree* et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de *Hartree* sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation.

L'équation de *Schrödinger* s'écrit alors :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \right] |\phi_i(\vec{r})\rangle = \psi_i |\phi_i(\vec{r})\rangle \quad (2.19)$$

Tel que $i=1,2,\dots,N$.

Ou :

Le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$\hat{V}_{xc} = \frac{dV_{xc}[\rho(r)]}{d\rho(r)} \quad (2.20)$$

La densité de l'état fondamental est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r}) * \phi_i(\vec{r}) \quad (2.21)$$

La détermination de l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble des équations (2.19), appelé équations de *Kohn et Sham*. La somme des trois termes $V_H + V_{xc} + V_{ext}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite d'introduire certaines approximations.

2.3.4 La fonctionnelle d'échange et de corrélation

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes. Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories :

— **L'effet d'échange**

Encore appelé corrélation de *Fermi*, il résulte de l'anti symétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de *Pauli* et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de *Hartree-Fock* prend en compte, de manière naturelle, à cause de l'anti symétrie du déterminant de *Slater* représentant la fonction d'onde ϕ .

— **La corrélation de coulomb**

Elle est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $\frac{1}{|r - r'|}$. Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de *Hartree-Fock*.

— **La correction de self-interaction**

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de self-interaction, qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons. L'approche de *Kohn-Sham* [83] impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde.

La théorie DFT est, au stade des équations de *Kohn et Sham*, une théorie parfaitement exacte dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système de N électrons en interaction. Cependant, la DFT reste inapplicable car le potentiel d'échange-corrélation reste inconnu. Il est

donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation.
Deux types d'approximations existent :

l'approximation de la densité locale ou *LDA* et l'approximation du gradient généralisé ou *GGA* ainsi que les méthodes dérivées qui se fondent sur une approche non locale.

2.3.5 L'approximation de densité Locale (LDA)

L'approximation de densité locale *LDA* [84, 85] repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de la densité $\rho(r)$. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad (2.22)$$

Ou :

ϵ_{xc}^{LDA} est la densité d'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme. Elle est déterminée par des procédures de paramétrisation. Elle est divisée en deux contributions ; énergie d'échange et énergie de corrélation telle que :

$$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \epsilon_x[\rho(r)] + \epsilon_c[\rho(r)] \quad (2.23)$$

Ou :

$\epsilon_x[\rho(r)]$: est l'énergie d'échange.

$\epsilon_c[\rho(r)]$: est l'énergie de corrélation.

Cette approximation permet de décrire des systèmes dans lesquels la densité est quasi-constante, comme les métaux, ce qui n'est pas le cas des isolants ou des semi-conducteurs. Les métaux de transition, qui ont leurs couches 3d ou 4f partiellement remplies, ont une corrélation forte entre les électrons de ces couches due au fait que ces orbitales sont fortement localisées.

L'énergie d'échange par électron dans l'approximation de la densité locale est connue et provient de la fonctionnelle formulée par *Dirac* [85] :

$$-\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho(r)^{\frac{3}{4}} d^3r \quad (2.24)$$

Et le potentiel de corrélation est défini par [86] :

$$V_c(r_s) = \epsilon_c(r_s) - \frac{r_s}{3} \cdot \frac{d\epsilon_c(r_s)}{dr} \quad (2.25)$$

$\epsilon_c(r_s)$: l'énergie de corrélation et r_s un paramètre qui décrit le rayon d'une sphère contenant en moyenne un électron dans un système électronique homogène de densité ρ .

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.26)$$

Forme de *Hedin-Lundqvist*

$$\epsilon_{cr_s}^{HL} = -C \frac{e^2}{2} \left[(1+x^3) \log\left(1+\frac{1}{x}\right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (2.27)$$

Ou :

$$C=0.045; x = \frac{r_s}{21}$$

2.3.6 L'introduction du spin dans l'approche LDA

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

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho(r) \uparrow, \rho(r) \downarrow] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r) \uparrow, \rho(r) \downarrow] d_r^3 \quad (2.28)$$

Il y a donc deux equations de *Kohn-sham*, qui sont de la forme :

$$\left[-\frac{\Delta}{2} + V_{eff}^{\uparrow}\right]\psi_i = \epsilon_i^{\uparrow}\psi_i \quad (2.29)$$

$$\left[-\frac{\Delta}{2} + V_{eff}^{\downarrow}\right]\psi_i = \epsilon_i^{\downarrow}\psi_i \quad (2.30)$$

Avec

$$V_{eff}^{\uparrow}[\rho(r)] = V_{ext}\rho(r) + V_H\rho(r) + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho \uparrow} \quad (2.31)$$

$$V_{eff}^{\downarrow}[\rho(r)] = V_{ext}\rho(r) + V_H\rho(r) + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho \downarrow} \quad (2.32)$$

On peut ensuite définir l'aimantation *M* en tout point *r* de l'espace, laquelle est donnée par la différence entre les densités de spin haut et de spin bas :

$$M = [\rho \uparrow (r) - \rho \downarrow (r)] \quad (2.33)$$

La *LSDA* est souvent une approximation ecace, même quand la densité fluctue de manière non négligeable. Cependant, elle a certains désavantages, comme une sous-estimation systématique des paramètres de maille et donne des gaps trop faibles pour les semi-conducteurs et les composés isolants.

2.3.7 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé *GGA* [86, 88] où l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité d'électron et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r) \nabla \rho_r] d^3r \quad (2.34)$$

Où :

$\epsilon_{xc}[\rho(r) \nabla \rho_r]$, étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient, et si on tenant compte de spin, l'équation (2.24) s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho \uparrow (r) \rho \downarrow (r)] = \int \epsilon_{xc}[\rho \uparrow (r) \rho \downarrow (r) \nabla \rho \uparrow \nabla \rho \downarrow] d^3r \quad (2.35)$$

Les paramétrisations utilisées par la *GGA* sont différentes. Parmi elle celles de *Perdew et al* (1992) [89], et *Perdew et al* (1996) [87]. Il existe plusieurs versions de la *GGA* les plus utilisés sont celles de *Perdew Wang* [90] et *Perdew* [91].

2.3.8 L'approximation LSDA+U

Les méthodes de calcul de la structure électronique peuvent être classées en deux groupes : les méthodes spécifiques aux traitements des corrélations fortes et les méthodes qui s'intéressent aux phases délocalisées. Les approximations *LDA* et *GGA* donnent des bons résultats sur la plupart des éléments mais elles sont mises en échec face aux systèmes fortement corrélés tel que les Oxyptictides. La distinction entre les électrons de coeur et les électrons de valence, si elle est facile à faire énergétiquement, elle est difficile à faire spatialement. On devra donc faire particulièrement attention au grand recouvrement coeur-valence qui risque de se produire, et les fonctions d'onde f sont très piquées à cause de la localisation des électrons et le nombre d'ondes planes nécessaires pour bien les décrire peut paraître prohibitif. Pour réussir à traiter la localisation des électrons f , de nombreuses méthodes qui permettent d'aller au-delà de la *LDA* ont été proposées ces dernières années. Pour ce faire, on ajoute aux fonctionnelles de la *LSDA* l'interaction coulombienne de type *Hubbard* plus explicitement. Ce terme est ajouté au potentiel d'échange-corrélation des électrons des couches d et f incomplètes. Les méthodes qui, partant des résultats obtenus en *LDA* (fonctions d'onde, énergie totale), passent ensuite par l'utilisation d'opérateurs Hamiltoniens modèles comme ceux de *Hubbard* [92] ou d'*Anderson* [93] pour décrire les effets à N corps. Le formalisme *LDA+U* *Anisimov et al*[94].

Le modèle d'*Hubbard* est l'un des modèles les plus répandus en physique d'électrons fortement corrélés. Il fournit probablement la description quantique la plus simple incluant le mouvement des électrons et leurs interactions mutuelles sur le réseau. En dépit de cette simplicité structurelle, des résultats exacts sont seulement connus dans des conditions très

particulières, par exemple à une dimension [95]. Depuis son introduction par *Hubbard* jusqu' à nos jours, ce terme représente un modèle robuste pour la recherche de nouvelles méthodes à N corps. Alors, nous devons expliquer le lien entre le problème électronique dans un solide réaliste et le modèle d'*Hubbard*.

Ce paramètre de *Hubbard* [96, 97] est ajouté à l'hamiltonien de *Kohn-Sham* :

$$E_U = \frac{U}{2} \sum_{i*j} n_i n_j \quad (2.36)$$

E_U : ajouté au terme d'échange et de corrélation E_{xc} , de la DFT.

n_i : nombre d'occupation des orbitales $i = \{mi, \sigma\}$ dans l'état 1.

A l'origine, cette méthode est connue sous le nom *LDA+U*, fut développé pour rendre compte du caractère isolant dans les isolants de *Mott*.

2.3.9 Potentiel de *Becke* et *Johnson* modifié mBJ (modified *Becke Johnson*)

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par *Becke* et *Johnson* [98], a été récemment publiée par *Tran* et *Blaha* [99] ; Il s'agit du potentiel mBJ « modified Becke Johnson Potential » : (dit aussi le potentiel TB *Tran-Blaha*) qui a été implémenté dans la dernière version du code ab initio Wien2k[16].

Tran et *Blaha* [100], ont testé le potentiel d'échange proposé par *Becke* et *Johnson* (BJ) [98] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c-à-d. le potentiel effectif optimisé (PEO) « the optimized effective potential (OEP)».

Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, *Tran* et *Blaha* [99] ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses (à cause de leur grande auto-cohérence) telles que les fonctionnelles hybrides [101] et la méthode GW [102]. Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par *Tran* et *Blaha* [99] a la forme suivante :

$$U_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = U_{x,\sigma}^{BR}(R)(3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (2.37)$$

Ou :

$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\psi_{i\sigma}|^2$: Est la densité électronique.

$t_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\psi_{i\sigma}^* \nabla \psi_{i\sigma}|^2$: Est la densité de l'énergie cinétique.

Est le potentiel de *Becke-Roussel* (BR) qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange. Le terme $x\sigma$ dans l'équation (2.37) a été déterminé

à partir de $\rho\sigma(r)$, $\nabla\rho\sigma(r)$, $\nabla^2\rho\sigma(r)$ et $t\sigma(r)$; tandis que le terme $b_\sigma(r)$ a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_\sigma(r) = \left[\frac{x_\sigma^3(r)e^{-x\sigma(r)}}{8\pi\rho_\sigma(r)} \right] \quad (2.38)$$

L'indice σ est la notation de spin. Dans l'équation (2. 48), c a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{\nabla\rho(r)}{\rho(r)}$.

$$C = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r')} d_{r'}^3 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.39)$$

α et β sont deux paramètres libres, V_{cell} le volume de la cellule unitaire du système. Dans l'article, la minimisation de l'erreur sur les gaps donne :

$\alpha = -0.012$ sans unité.

$\beta = 1.023 \text{ bohr}^{\frac{1}{2}}$.

α et β sont des paramètres ajustables ($\alpha = -0.012$ (sans dimension) et $\beta = 1.023 \text{ bohr}^{\frac{1}{2}}$ et V_{cell} est le volume de la maille unitaire.

L'équation (2.39) a été choisie de manière à rétablir le potentiel d'échange de la LDA, pour une densité d'électrons constante. En plus, le potentiel BR $U_{x,\sigma}^{BR}(r)$ est pris égal au potentiel de Slater $U_{x,\sigma}^{Slater}(r)$ qui représente la moyenne du potentiel de Hartree -Fock [103] $U_{x,\sigma}^{BR}(r) \approx U_{x,\sigma}^{Slater}(r)$. Il en résulte que le potentiel BR se réduit à 3/2 du potentiel U_x^{LDA} , et le second terme de l'équation (II.48) (sans (3c-2)) se réduit en $\frac{1}{2}U_x^{LDA}$ puisque

$t_\sigma = \left(\frac{3}{20}\right)(3\pi^2)^{\frac{3}{2}}(2\rho_\sigma)^{\frac{5}{3}}$ pour une densité constante.

Pour $c=1$, le potentiel BJ original est reproduit. En variant c pour un matériau donné, il a été constaté [99] que pour plusieurs solides, l'énergie de gap augmente d'une façon monotone par rapport à c . Spécifiquement, pour les solides ayant des petits gaps, c_{opt} (la valeur de c qui mène à un accord parfait par rapport à l'expérience) s'étend de 1.1 à 1.3 alors que pour les solides d'un gap plus large, c_{opt} est plus grand (sa valeur varie de 1.4 à 1.7). En s'inspirant du principe des fonctionnelles hybrides écrantées (Screened Hybrid Functional, HSE) [104], Tran et Blaha [99] ont utilisé l'équation (2.48) pour ajuster la valeur de c par rapport à la valeur de c_{opt} . Donc, l'équation (2.48) est considérée comme étant une sorte du potentiel hybride dont la valeur du potentiel d'échange « exacte » est donnée par c .

2.4 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) :

$$\psi_i(K, r) = \sum C_{ij} \phi_i(K, r) \quad (2.40)$$

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 2.2.

Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ (in) pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \epsilon_i S) = 0 \quad (2.41)$$

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 :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (2.42)$$

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.

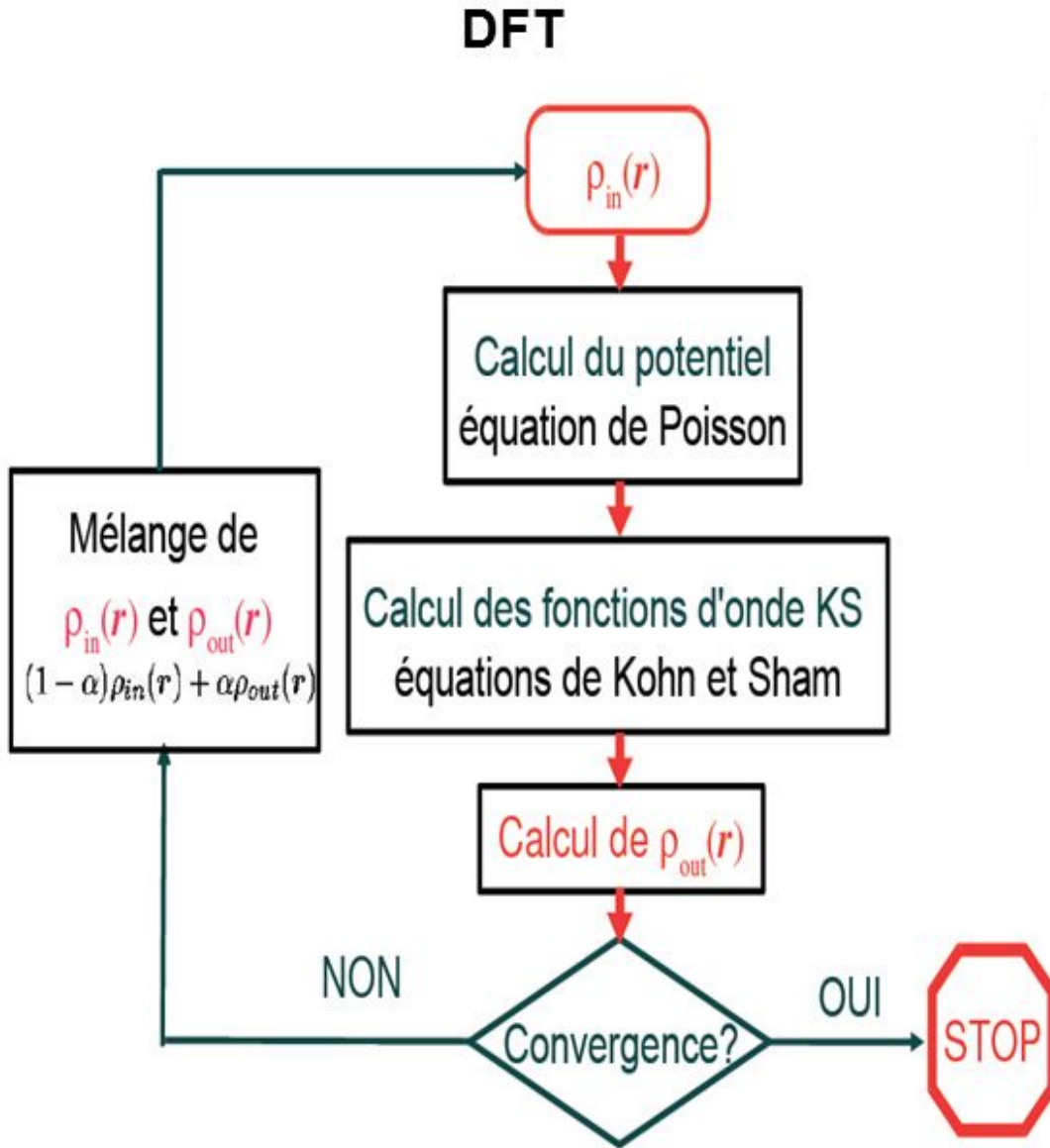


FIGURE 2.1 – Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de densité

2.5 la Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées (FP-LAPW)

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par *Andersen* [108], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes aug-

mentées (APW) élaborée par *Slater* [105, 106] (Les détails de cette méthode peuvent être trouvés dans le livre de *Loucks* [107]).

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [101] a été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi, la méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère «muffin-tin» MT, développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(r) \\ \sum_k V_k e^{ikr} \end{cases} \quad (2.43)$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « full-potential LAPW ». Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

2.6 La méthode des ondes planes augmentées APW

Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article [108]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R. Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses.

En conséquence, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases dif-

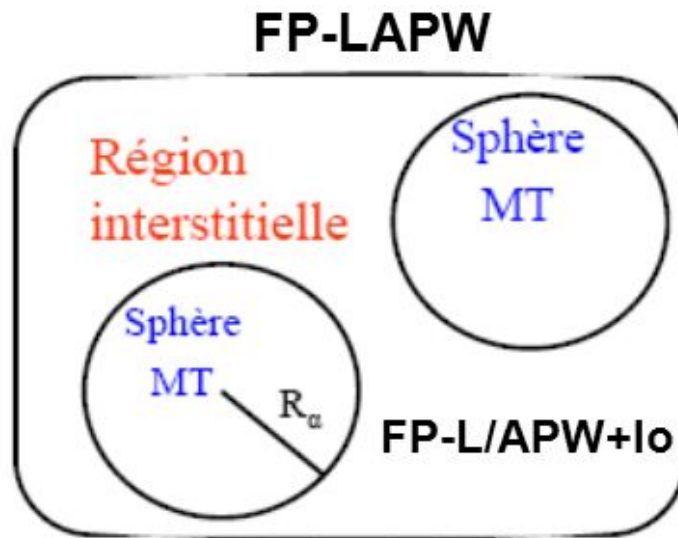


FIGURE 2.2 – potentiel «muffin-tin»

férentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de *Schrödinger* à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle 2.2.

Alors la fonction d'onde $\phi(r)$ est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(r) & r > R_\alpha \\ \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(C+G)r} & r < R_\alpha \end{cases} \quad (2.44)$$

Où : R_α représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} . La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de *Schrödinger* pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (2.45)$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (2.24) sont orthogonales à tout état propre du coeur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [105] comme le montre l'équation de *Schrödinger* suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (2.46)$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (2.25) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de *Schrödinger* lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrée, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau. Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{\frac{1}{2}} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|K+g|R_\alpha) Y_{L^*m}(K+G) \quad (2.47)$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de *Schrödinger* dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G. Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être

obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l R_\alpha$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (2.26). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_\alpha R_\alpha$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par *Koelling* [109] et par *Andersen*[108]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

2.6.1 Principe de la méthode LAPW

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (I.28) et la fonction doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right\}r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (2.48)$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode FP-LAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm}[A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r)]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+k)(r)} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (2.49)$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E, une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction peut être développée en fonction de sa dérivée et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) - (E_l, E)U_l(E, r) + 0(E - E_l)^2 \quad (2.50)$$

Où : $0(E - E_l)^2$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la

méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$.

Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FP-LAPW.

Takeda et *Kubler* [110] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. *Singh* [111] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

2.6.2 Les rôles des énergies de linéarisation (El)

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de coeur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de coeur avec le même l , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-coeur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de coeur dans la méthode LAPW exige un choix délicat de El. Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier El.

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers El devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, El doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

2.6.3 Construction des fonctions radiales :

Les fonctions de base de la méthode LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur

des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continuées à la surface de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer :

- Les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$.
- Les coefficients a_{lm} et b_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cutt-off du moment angulaire $l_m ax$ et pour la représentation du cutt-off $G_m ax$ des ondes planes dans la sphère MT pour un rayon R_α . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cut-off, tels que $R_\alpha G_m ax = l_m ax$, ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FP-LAPW est assurée pour $R_\alpha G_m ax$ compris entre 7 et 9.

2.6.4 Le développement en orbitales locales

Le développement de la méthode LAPW consiste en une modification des orbitales locales de sa base afin d'éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulierisant l'état de semi-coeur.

Plusieurs propositions ont été faites par *Takeda* [110], *Smrcka* [112], *Petru* [113] et *Schanghnessy* [114]. Récemment *Singh* [115] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\phi_{lm} = [A_{lm}U_{lr}(E_{,1}, l) + B_{lm}\dot{U}_{lr}(E_{,1}, l) + C_{lm}U_{lr}(E_{,2}, l)]Y_{lm}(r) \quad (2.51)$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} précédemment définis. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

2.6.5 La méthode LAPW+LO

Dans notre cas le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie. *Singh* [116] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions ce qui donne naissance à la méthode LAPW+LO :

$$\phi_{lm} = [A_{lm}U_{lr}(E_{,1}, l) + B_{lm}\dot{U}_{lr}(E_{,1}, l) + C_{lm}U_{lr}(E_{,2}, l)]Y_{lm}(r) \quad r < R_\alpha \quad (2.52)$$

Ou, les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

2.6.6 La méthode APW+lo

Le problème de la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO, au prix d'un plus grand ensemble de fonctions de base.

Récemment, une approche alternative est proposée par *Sjösted et al* [117] nommée la méthode APW+lo. Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base sera indépendant en énergie et a toujours la même taille que celui de la méthode APW. Dans ce sens, APW+lo combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. L'ensemble des fonctions de base d'APW+lo contient deux types de fonctions d'ondes. Les premières sont des ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergies E_1 fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (2.53)$$

Le deuxième type de fonctions sont des orbitales locales (lo) différentes de celle de la méthode LAPW+LO, définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (2.54)$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états $3d$ des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [118].

2.6.7 Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [119] aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques sphériques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles, ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ». Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface du sphère muffin-tin et

le développe sous la forme suivante :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (2.55)$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_k \rho_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (2.56)$$

2.7 Le code Wien2k :

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN [16], un ensemble de programmes élaborés par *Blaha, Schwarz*, et leurs collaborateurs. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition, les oxydes non ferromagnétiques, les molécules ainsi que le gradient du champ électrique.

Il existe plusieurs versions du code WIEN97, qui ont été amélioré pour donner le code WIEN2K, l'organigramme de celui-ci est représenté par la Figure2.3.

Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN2K peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

- **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 etc. 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 atomiques 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.

2.7.1 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 coeur).

2.7.2 Détermination des propriétés

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

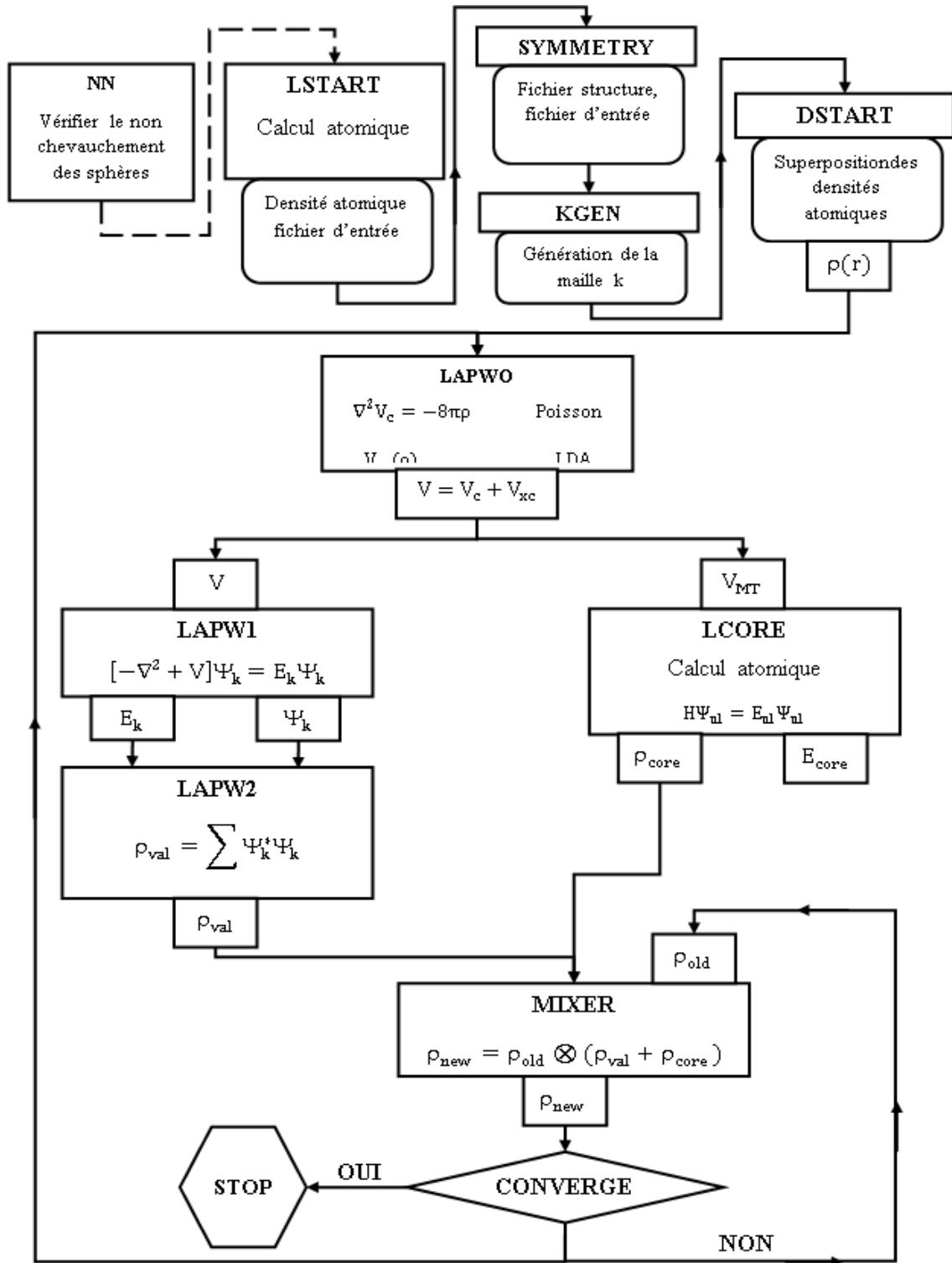


FIGURE 2.3 – L'organigramme de la méthode FP-LAPW (code Wien2k)

Chapitre 3

Résultats et discussions

Introduction

Les propriétés structurales, électroniques et optiques des pérovskites $X\text{ThO}_3$ ($X = \text{Ca}$, Sr et Ba) et BaYO_3 ($Y = \text{Th}$, Dy) dans la structure pérovskite cubique et orthorhombique sont calculées en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode FP-LAPW.

Nous avons utilisé les approximations LDA, GGA et mBJ afin de comparer leurs résultats et cela est présenté en quatre étapes :

1. commencer par trouver l'état fondamental par optimisation des paramètres du réseau pour chaque composé.
2. un calcul des propriétés optoélectroniques telles que la densité d'état, la structure de bande, la densité de charge. En se basant sur la structure de bande, nous avons également calculé les propriétés optiques comme la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction, la réflectivité et la conductivité optique pour discuter les différentes transitions qui apparurent en fonction des nouveaux pics.
3. nous avons optimisé le matériau BaDyO_3 qui contient Dy , un élément magnétique dans les différentes configurations magnétiques.
4. un comportement mécanique et thermodynamique a été discuté pour la première fois pour CaThO_3 et BaThO_3 dans la phase cubique.

Ce travail contribuera sans doute à la compréhension du comportement optoélectronique des pérovskites BaThO_3 , CaThO_3 , SrThO_3 et magnétique du composé BaDyO_3 .

3.1 Les pérovskites $XThO_3$ ($X=Ca, Sr, Ba$) et $BaYO_3$ ($Y=Th, Dy$)

3.1.1 Introduction

Pour faire une bonne étude sur un matériau, nous devons tout d'abord optimiser les paramètres structuraux avant de calculer les propriétés optoélectroniques, thermodynamiques, élastiques et magnétiques des composés $XThO_3$ ($X=Ca, Sr, Ba$) et $BaYO_3$ ($Y=Th, Dy$), cette étude nous permet de faire une comparaison qui sera établie entre les résultats obtenus pour mieux comprendre l'effet du cation sur les propriétés physiques pour les différentes solution.

3.1.2 Crystallographie

Les pérovskites cubiques $XThO_3$ ($X=Ca, Sr, Ba$) de groupe symétrie $Pm-3m$ (#221) et l'orthorhombique $BaYO_3$ ($Y=Th, Dy$) de groupe de symétrie $Pbnm$ (#62) sont illustrées dans la Figure 3.1.

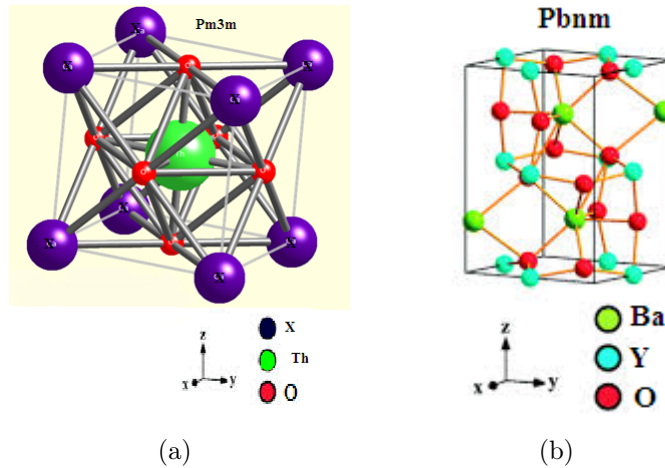


FIGURE 3.1 – (a) Structure cristallin cubique des composés $XThO_3$ ($X=Ca, Sr, Ba$) (b) Structure cristallin orthorhombique des composés $BaYO_3$ ($Y=Th, Dy$)

3.1.3 Détails de calcul

Nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentée linéarisée à potentiel total FP-LAPW implantée dans le code WIEN2k[16].

Les effets d'échanges et de corrélations ont été traités par les trois approximations suivantes : approximation de la densité locale (LDA), l'approximations du gradient généralisées (GGA) [120] et la (mBJ) le potentiel modifié de Beck Johnson [121], implémenté dans

le code de Wien2k [122], qui a été introduit pour calculer la structure de bande (améliorer l'écart d'énergie).

Nos calculs sont basés sur un choix judicieux de différents paramètres d'entrées tels que les rayons muffin-tin, les points spéciaux, l'énergie de coupure, pour atteindre un certain degré de convergence. Nous avons choisi respectivement les rayons muffin-tin 2,5, 2,12 et 1,88 (en unité atomique) pour X, Y et O. Dans les calculs, nous avons introduit 2300 ondes planes pour les pérovskites cubiques XThO₃ et 200 pour les pérovskites orthorhombiques BaYO₃. Un degré de convergence satisfaisant est achevé en considérant un nombre de fonctions de base FP-LAPW $RMT \cdot K_{max}=8$ (où RMT est le rayon moyen des sphères muffin-tin et K_{max} , est la valeur maximum du vecteur d'onde $K=k+G$).

Résultats et discussions

3.2 Propriétés structurelles des composés XThO₃(X=Ca, Sr, Ba)

3.2.1 Introduction

Dans le but de déterminer les paramètres structuraux tels que le module de compressibilité, sa dérivée et le paramètre du réseau à l'équilibre, on calcule l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre de réseau a . Nous avons calculé la variation de l'énergie totale en fonction du volume 3.2. Les paramètres optimisés sont indiqués dans le tableau 1 et comparés avec les autres données disponibles.

Il est évident du Tableau 3.2.1 que notre paramètre de réseau calculé est en bon accord avec les résultats expérimentaux [123][58] et autres résultats théoriques [124][27][125]. Les paramètres de réseau calculés (a , b et c) en utilisant les approximations LDA et GGA sont respectivement de l'ordre de (4,47,4,49, 4,51) Å et (4,52, 4,52, 4,55) Å, qui montrent un bon accord avec les valeurs expérimentales. Par conséquent, l'approximation GGA a été jugée très efficace lorsqu'elle est appliquée à des systèmes pérovskite XThO₃. Les valeurs du module de compressibilité sont 120,34, 120,17 et 119,81 GPa et suggèrent que CaThO₃ est plus compressible par rapport à SrThO₃ BaThO₃ et avec un dérivé de pression qui est respectivement égal à 3,9958, 4,0620 et 4,66675.

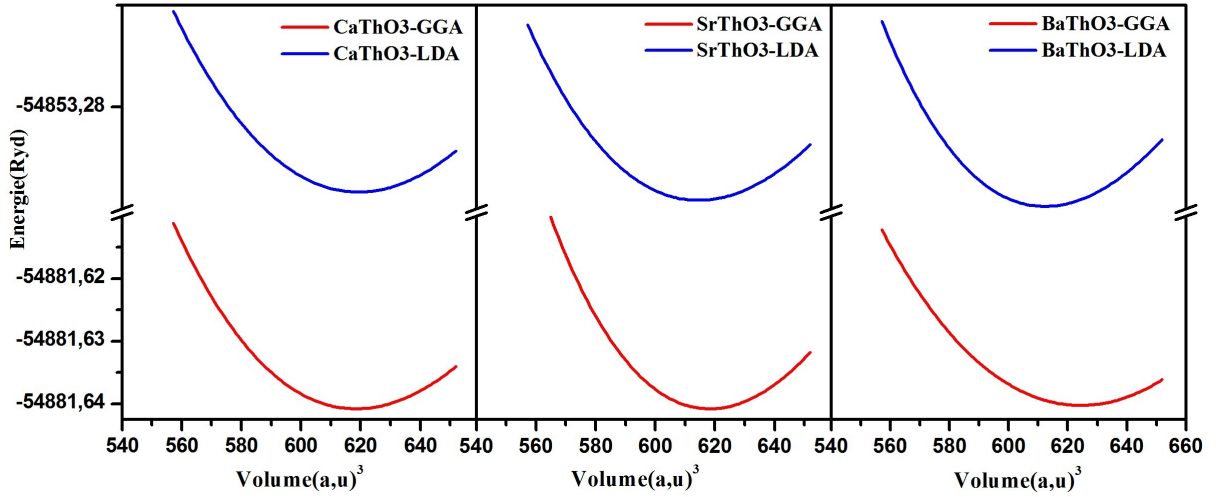


FIGURE 3.2 – La variation de l'énergie totale en fonction du volume de $X\text{ThO}_3$ ($X=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)

Les constantes de réseau des pérovskites sont également calculées par la méthode du rayon ionique en utilisant la relation suivante [141] avec $\alpha = 0.06714, \beta = 0.4905, \gamma = 1.2991$ [79].

$$a_0 = \alpha + \beta(r_X + r_O) + \gamma(r_{Th} + r_O) \quad (3.1)$$

Où r_X est le rayon ionique de Ca (1,34 Å), Sr (1,44 Å) Ba (1,35 Å) et r_{Th} est le rayon ionique de Th (0,94 Å), tandis que r_O est le rayon ionique de O (1,35 Å).

Il ressort du tableau que nos constantes de réseau calculées par la méthode des rayons ioniques sont respectivement de l'ordre 4.36, 4.41 et 4.49 pour CaThO_3 , SrThO_3 et BaThO_3 , qui sont en accord étroit (moins de 1%) avec les résultats expérimentaux [1] [58]. Les rayons critiques pour tous les trois composés sont calculés en utilisant la formule mathématique suivante [126][127].

$$r_c = \frac{-r_A^2 + \frac{3}{4}a^2 - \sqrt{2}(a)(r_B) + r_B^2}{2r_A + \sqrt{2}(a) - 2r_B} \quad (3.2)$$

$$a = 2(r_B + r_O) \quad t < 1 \quad t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_A + r_B)} \quad (3.3)$$

Composés	Experimental	Présent Travail		Autres	T.Analytique
		LDA	GGA		
CaThO3					
$a(A^\circ)$	4.37	4.47	4.52		4.36
$V(A^\circ)^3$		603.68969	618.56084		
B		129.91656	120.3386		
B'		4.04466	3.99581		
r_c		0.6639			
SrThO3					
$a(A^\circ)$	4.54;4.42	4.47	4.43		4.31
$V(A^\circ)^3$		611.8017	627.1834		
B		127.5928	120.1704		
B'		4.1011	4.0620		
r_c		0.653			
τ		0,8614		0.780	
BaThO3					
$a(A^\circ)$	4.48	4.5181	4.5552	4.43 ^e ; 4.53 ^d ; 4.55 ^h	4.513 ^e ; 4.478 ^f
$V(A^\circ)^3$		622.719	637.8415		
B		128.495	119.8179	124.34 ^j	
B'		4.1561	4.6675	2.41 ^h	
r_c		0.655		0.973 ^f	
τ		0,9139		0.914b;0.999 ^f	

d: [23]; *e*: [26]; *f*: [27]; *j*: [1]; *h*: [28]

TABLE 3.1 – Valeurs calculées, analytiques et expérimentales des $a(A^\circ)$, du $V(A^\circ)^3$, B, B', des rayons critiques (r_c) et des facteurs de tolérance de XThO3

3.2.2 Propriétés électroniques

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

Les structures de bandes des matériaux pérovskites XThO3 (X= Ba, Ca, Sr) sont présentées par les figures 3.3, 3.4 et 3.5 le long des axes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin en utilisant les approches suivants LDA, GGA et mBJ. Rappelons que les deux approximations LDA et GGA généralement sous-estiment les gaps d'énergie, ceci revient principalement parce qu'elles ont des formes simples qui ne sont pas suffisamment

flexibles pour obtenir la forme exacte du potentiel d'échange-corrélation. Afin éviter ce déficit; Becke-Johnson construisent une nouvelle forme de la fonctionnelle de densité. Cette forme contient des améliorations sur le potentiel d'échange et de corrélation qui fournit un meilleur gap d'énergie . Cette approximation est dite l'approximation (mBJ). Il ressort clairement de ces figures que XThO3 sont des composés à bande interdite directe au point de haute symétrie (Γ) , les valeurs du gap calculés avec la méthode mBj sont respectivement de l'ordre de 3,42 (363nm), 4,23 (293nm) et 4,39 (283nm) pour CaThO3 , SrThO3 et BaThO3. Ces résultats sont mentionnés dans le tableau3.2.1.

Composés		Présent Travail		Autres Travaux Théorique
		LDA	GGA	
CaThO3	$E_g(\Gamma - \Gamma)$	1.276	1.545	
	$E_g(mBJ)$	3.336	3.417	
SrThO3	$E_g(\Gamma - \Gamma)$	1.912	2.085	3.00 ;2.25
	$E_g(mBJ)$	4.202	4.230	
BaThO3	$E_g(\Gamma - \Gamma)$	3.111	3.050	5.70 ;2.907 ;4.40
	$E_g(mBJ)$	4.391	4.398	

TABLE 3.2 – Valeurs calculées, analytiques et expérimentales de l'énergie de Gap de XThO3

Nous avons observé une grande différence entre nos valeurs et les valeurs 5.7eV (calculée par G. Murtaza et al [128])et 4,40 eV (la valeur calculée par Alexander I. Lebedev [27])4.39 eV pour BaThO3, les contradictions sont mentionnées dans le tableau3.4. Dans les trois composés, 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.

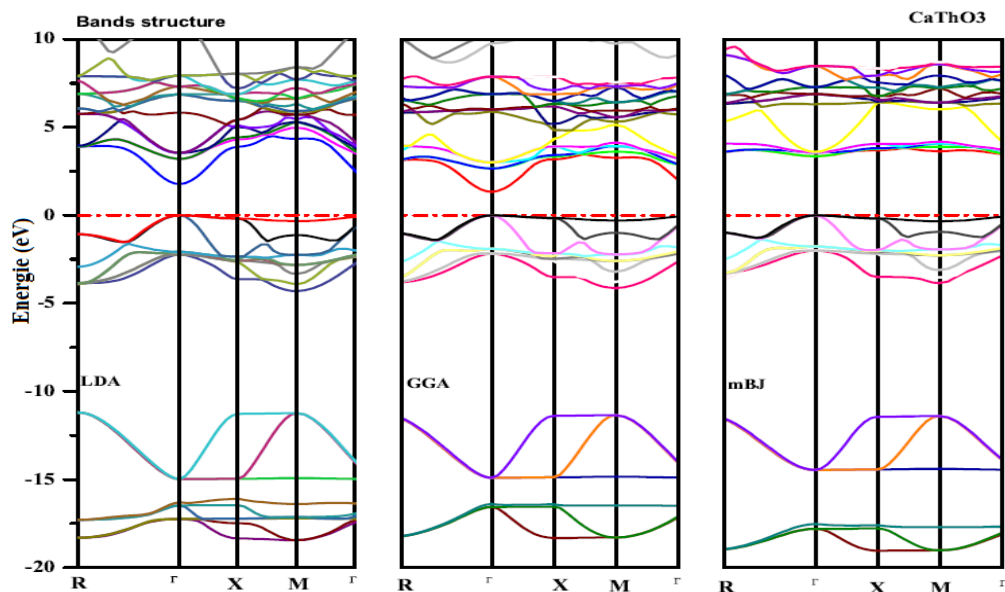


FIGURE 3.3 – Structure de bande du composé CaThO3 calculé par les approximations LDA, GGA et mBJ.

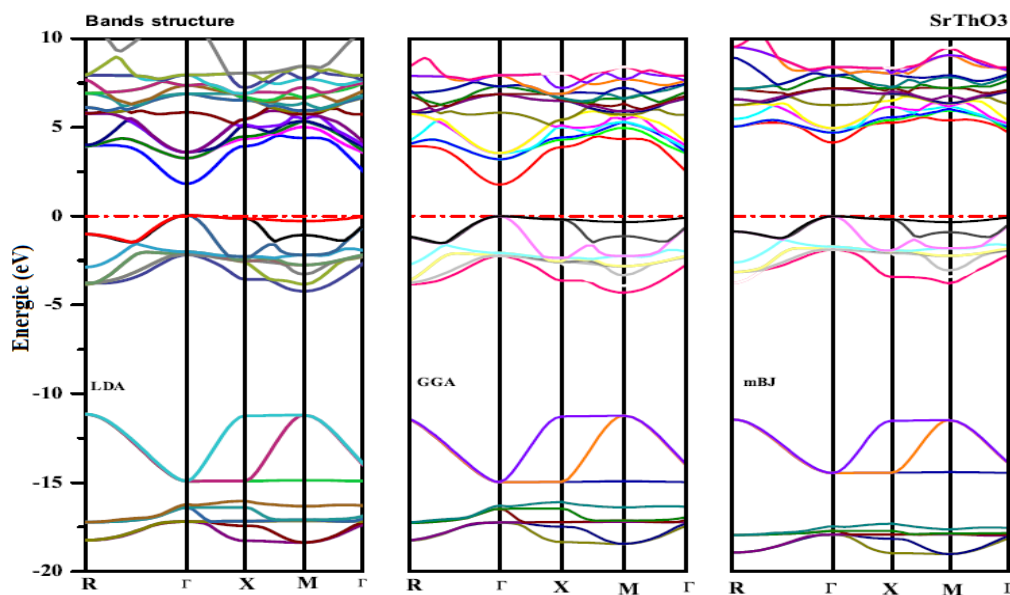


FIGURE 3.4 – Structure de bande de composé SrThO3 calculé par les approximations LDA, GGA et mBJ.

La densité d'états calculée pour XThO3 est représentée sur la Figure3.6; la densité d'états peut être divisée en plusieurs régions dans les trois composés. La première région

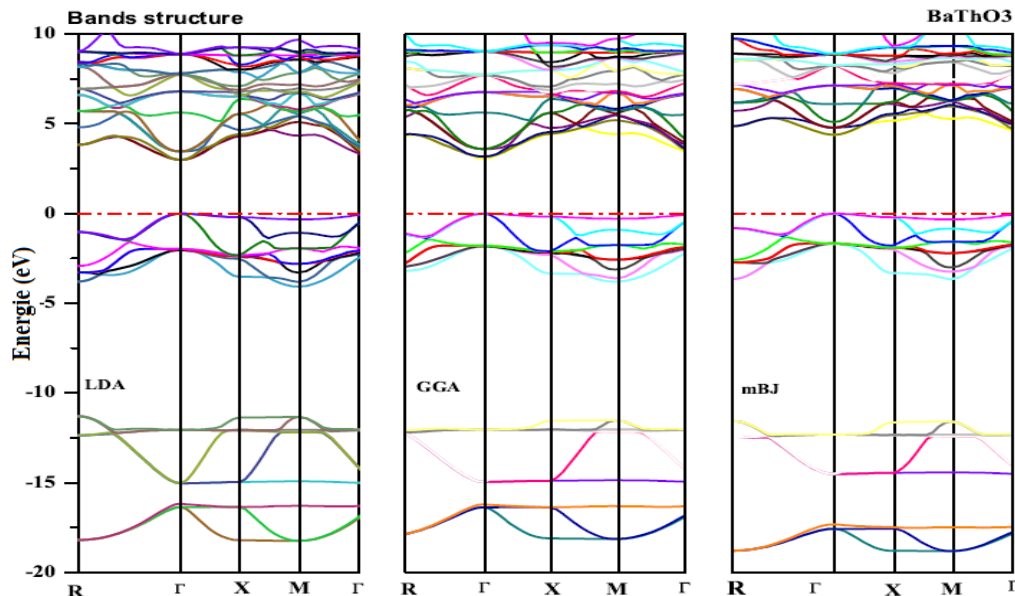


FIGURE 3.5 – Structure de bande de composé BaThO3 calculé par les approximations LDA, GGA et mBJ.

pour CaThO3 est de -13,33eV à -11,22eV, -4,11eV à 0eV dans la (BV) et de 2,25 à 4,90, et de 5,20 à 8,70eV dans la (BC). La contribution principale dans la première région est de Th-6p et O-2p, la deuxième région est d'états O-2p tandis que la petite contribution de Th-6p, dans la dernière région la contribution prédominante vient de Ca-3p et les états Th-6p avec une partie notable des états Th-4f et Th-6d.

Une image 3.7 similaire pour les effets du spectre électronique et de l'hybridation orbitale a également été obtenue pour le SrThO3 cubique, trois bandes de valence séparées les bandes inférieures qui sont situées entre -18,30 et -16 eV et entre -14,80 et -11,30 eV. La première et la deuxième région sont dominées respectivement par O-2s, Sr-4p et Th-6p La bande de valence la plus haute est placée de -3.90eV jusqu'au niveau de Fermi, et est composée principalement d'orbitales O-2p. La (BC) de 2.25 à 8eV, la bande de conduction pour SrThO3 est constituée du Th-5f avec le caractère Th-6d. Il est clair que les liaisons covalentes apparaissent dans SrThO3 dans le cristal qui est due à l'hybridation de l'oxygène 2p orbitale avec thorium 6d et 5f orbitale, alors que dans cette région d'énergie les états Sr occupés sont pratiquement absents à l'énergie du niveau de Fermi.

Les densités d'états pour BaThO3 sont présentées dans la Figure 3.8. Les bandes inférieures des types d'états (O-2s, Th-6p et Ba-4p) sont situées entre -14.50 et -11.40 et (O-2p avec une petite contribution des orbitales Th-6p et Th-6d) situées à -3.65 eV jusqu'au niveau de Fermi. Le fond de la (BC) se compose des orbitales Th-5f, Th-6d, Ba-4f et Ba-4 d de 3.20eV. Il y a une large bande interdite qui confirme le comportement isolant

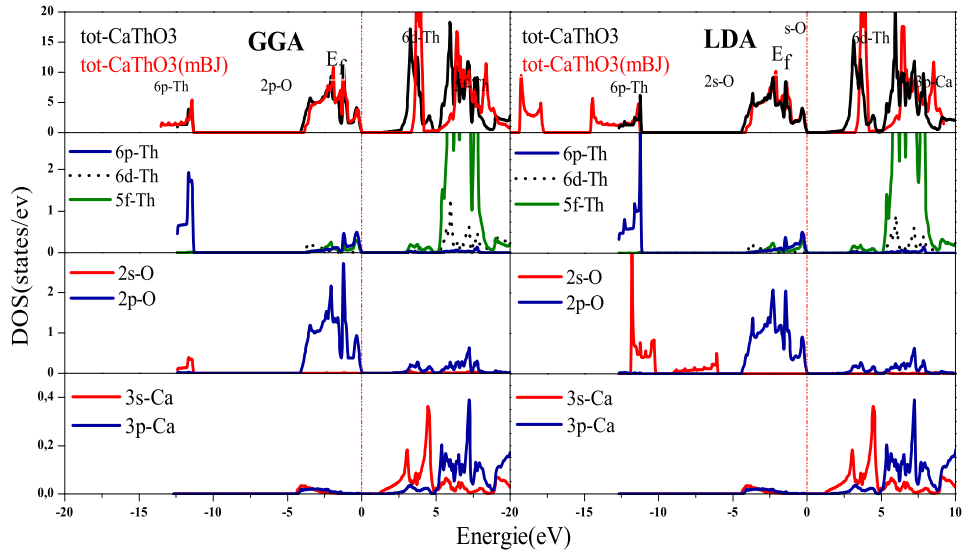


FIGURE 3.6 – Densités d'états totales et partielles de composé CaThO3 calculé par les approximations LDA, GGA et mBJ..

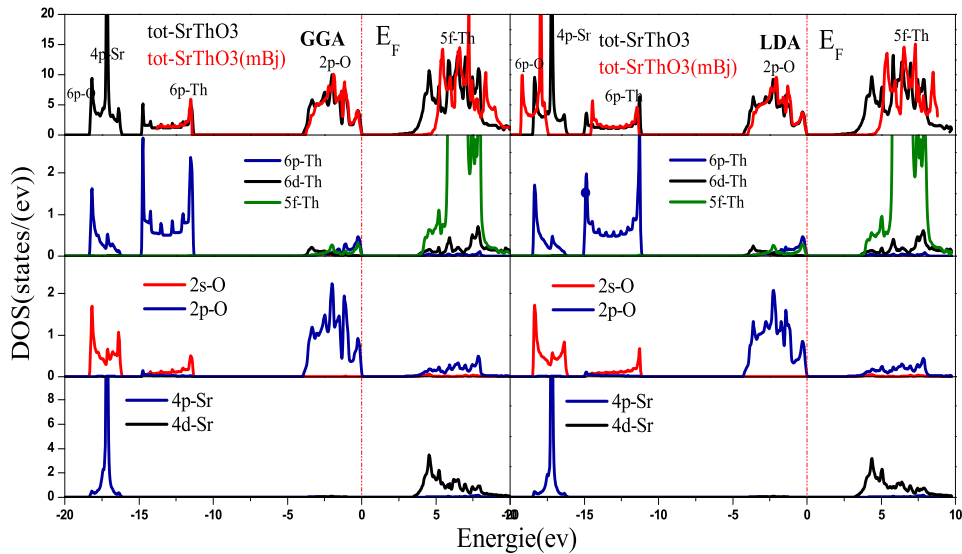


FIGURE 3.7 – Densités d'états totales et partielles du composé SrThO3 calculé par les approximations LDA, GGA et mBJ..

du composé. Il est également clair à partir de la figure 3.7 que SrThO3 est un isolant avec 3,30eV, et CaThO3 avec 3,45eV.

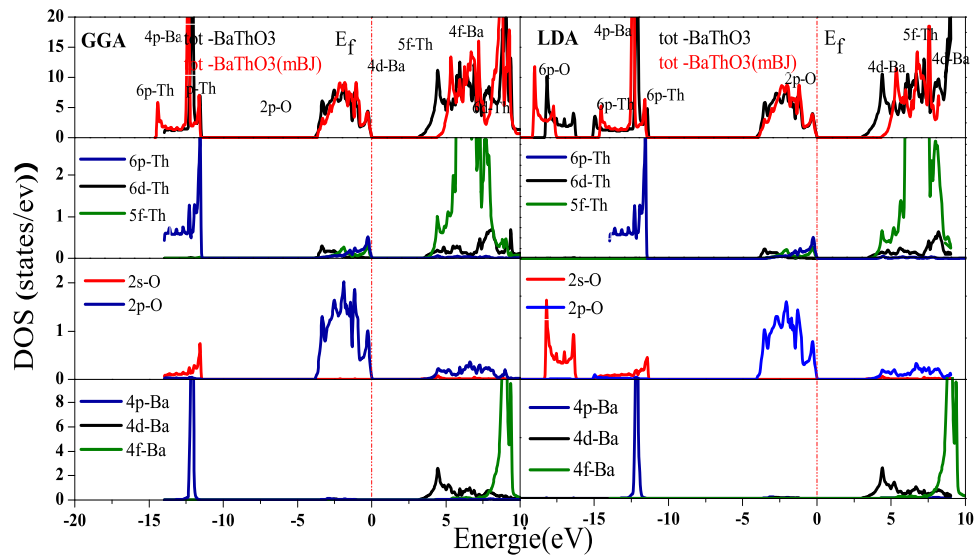


FIGURE 3.8 – Densités d'états totales et partielles du composé BaThO3 calculé par les approximations LDA, GGA et mBJ..

Afin de comprendre la nature de la liaison et le transfert de charge, nous avons calculé la densité de charge dans le plan (1 1 0). On peut voir que la plupart de la densité de charge est située dans la direction de liaison Th-O, qui est représentée sur la Figure 3.9. On peut voir qu'il y a un grand transfert de charge entre les atomes de Ba et O avec un très petit contour parmi les ions et donc la liaison Ba-O est fortement ionique avec une nature covalente très faible, nous avons également montré que les électrons sont fortement partagés et distribués le long de la liaison Th-O. Par conséquent, leur liaison est fortement covalente avec une longueur de liaison de 2,31 Å. Il y a une distribution de charge similaire et la nature de liaison a été rapportée pour un composé similaire, CaThO₃ et SrThO₃, pour le transfert de charge entre Sr et O, mais très faible entre Ca et O.

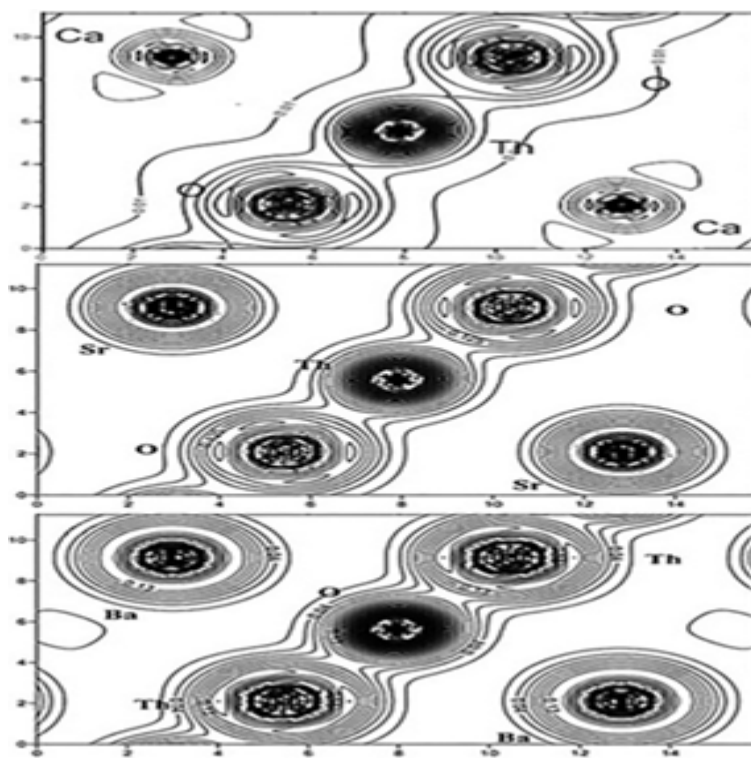


FIGURE 3.9 – Densité de charges totale de CaThO₃, SrThO₃ et BaThO₃ dans le plan (1 1 0) calculée avec l'approximation GGA.

3.2.3 Propriétés optiques

La fonction diélectrique $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ est connue pour décrire la réponse optique du milieu à toutes les énergies de photons $E = h\nu$. La partie imaginaire $i\varepsilon_2(\omega)$ est directement liée à la structure de bande électronique de tous les trois matériaux.

Dans cette section, nous présentons les propriétés optiques ainsi que la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et la conductivité optique de la perovskite cubique XThO3 (Figure 3.33). Selon la bande passante optique obtenue à partir de la partie imaginaire de la fonction diélectrique pour les trois pérovskites cubiques, avec X = Ca, Sr et Ba sont respectivement 3,30, 4,39 et 4,20 eV, proches des valeurs trouvées dans les interstices obtenus dans les structures de bande; les bandes interdites de ces matériaux sont supérieures à 3,1 eV, ce qui fonctionne bien dans la région ultraviolette (UV) du spectre [129][130]. Ce matériau à bande interdite directe et large pourrait convenir aux applications de dispositifs UV à haute fréquence. La figure 6 montre une forte absorption dans les différentes parties du spectre, entre 3,30 et 30 eV. Ainsi, il peut également être utilisé comme filtre pour différentes énergies dans le spectre UV. Dans les deux LDA et GGA en phase cubique, l'extrême des bandes de valence et de conduction sont situées au point (Γ) (les transitions optiques sont directes).

L'écart a été déplacé vers les données expérimentales à travers les résultats mBJ, $\varepsilon_2(\omega)$ a une influence profonde sur l'absorption de ces matériaux et il ressort de ces figures qu'il y a trois pics principaux d'approximations GGA A, B et C à (6,8 , 9,7 et 28,30)eV pour CaThO3, (8,13, 9 et 24)eV pour SrThO3 et (7, 8,3 et 18,12) eV pour BaThO3 et avec quelques pics notables D, E, F et G sont respectivement situés en (12, 14,9, 22,3) et (31,2 eV, 14,4, 16,8, 20,5) et (28,7 et 110,4, 12,8, 20,5 et 27,5). L'origine de ces pics réside dans les transitions inter-bandes qui peuvent être reliées à la densité d'états des composés représentés sur la figure 3. Les pics sont dus à la transition des électrons des états 2p-O, 5f, 6d de Th au états 3p-Ca, 4d-Sr, 4f-Ba, 4d-Ba et 5d-Th.

A partir de la figure 3.10, les parties réelles de la fonction diélectrique sont présentées et

	CaThO3			SrThO3			BaThO3		
	LDA	GGA	Autres.T	LDA	GGA	Autres.T	LDA	GGA	Autres.T
$\varepsilon_1(0)$	3.04	3.65		2.84	3.53		3.93	3.21	2.95I
$\varepsilon_2(0)$	3.22	3.22		4.36	4.36		4.04	4.04	5.6 I
$n(0)$	1.74	1.91		1.68	1.88		1.79	1.98	1.7 I
n_{max}	2.72	2.8		2.80	2.92		2.98	3.12	2.7 I

TABLE 3.3 – Valeurs de l'indice de réfraction et de la constante diélectrique statique

la constante statique à zéro fréquence pour XThO3 est très importante dans GGA par

rapport à LDA, à la fréquence zéro $\epsilon_1(0) = 3,65, 3,52, 3,93$ de GGA et $3,03, 2,86, 3,20$ de LDA, pour $x = \text{Ca}, \text{Sr}$ et Ba respectivement, et augmente au maximum avec l'énergie croissante. La magnitude de $\epsilon_1(0)$ augmente de la limite de fréquence zéro à la valeur maximale ($6,48$ LDA et $6,43$ GGA à $6,74$ eV et $7,36$ eV) pour CaThO_3 , ($7,10$ LDA et $7,55$ GGA à $7,63$ eV et $7,88$ eV) pour SrThO_3 et ($8,16$ LDA et $9,06$ GGA à $6,73$ eV et $6,70$ eV) pour BaThO_3 respectivement. Après la valeur maximal, il commence à diminuer et s'aplatit avec de petites variations. On note en outre que la partie réelle de la fonction diélectrique devient négative dans les plages d'énergie ($11,71$ - $12,47$ eV, $28,23$ - $32,08$ eV) pour CaThO_3 , ($10,40$ - $11,19$ eV, $11,70$ - $12,04$ eV, $24,25$ - $32,20$ eV) pour SrThO_3 et ($11,14$ - $11,71$ eV, $18,10$ - $19,25$ eV, $19,93$ - $25,29$ eV, $27,55$ - $30,40$ eV) pour BaThO_3 .

Le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction, la réflectivité et la conductivité optique

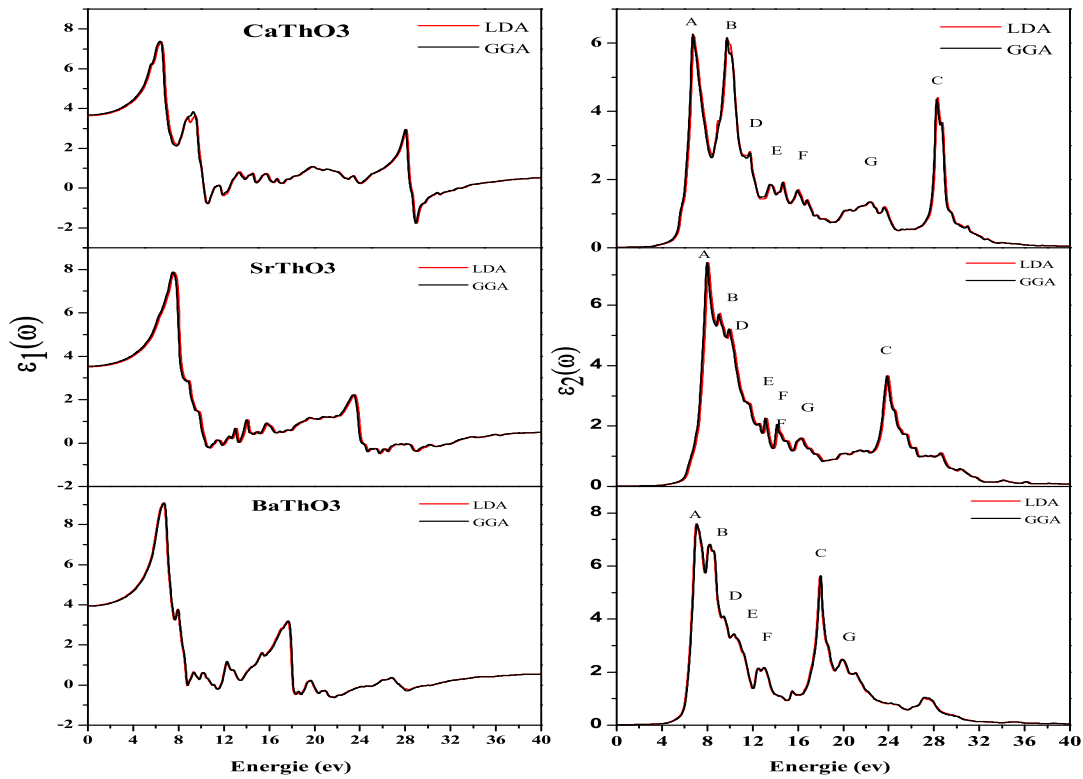


FIGURE 3.10 – La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique pour XThO_3 ($\text{X} = \text{Ca}, \text{Sr}$ et Ba).

sont présentés à la Figure 3.11. Le coefficient d'absorption est calculé par l'inter-bande qui caractérise l'énergie absorbée par la partie solide. Il peut être défini en fonction du

coefficient d'extinction par l'équation suivante :

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi}{\lambda} K(\omega) \quad (3.4)$$

Cependant λ représente la longueur d'onde de la lumière dans le vide telle que calculée par la fonction diélectrique selon la relation :

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi\omega}{C} \sqrt{\frac{-R_e(\varepsilon(\omega)|\varepsilon(\omega)|)}{2}} = \quad (3.5)$$

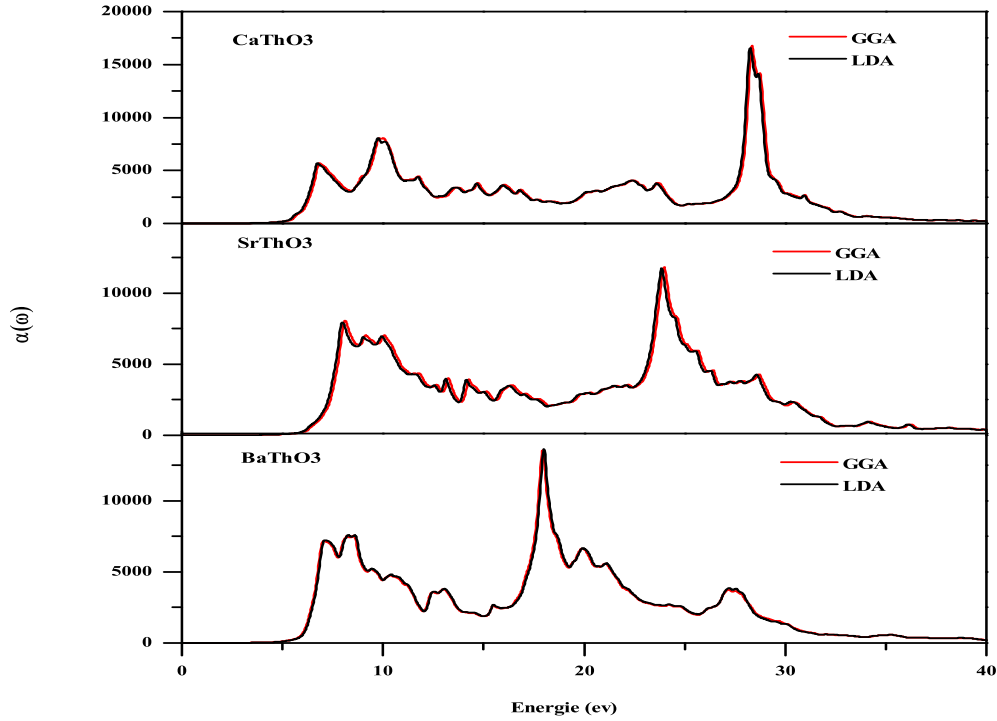


FIGURE 3.11 – Le coefficient d'absorption pour XThO3(X = Ca, Sr et Ba)

Le point critique de $\alpha(\omega)$ est 5.40eV pour CaThO3, 6.21eV pour SrThO3 et 5.72eV pour BaThO3. Tous les trois composés ont une forte réponse aux photons incidents dans la gamme 5,5-31eV pour CaThO3, 6,25-32eV pour SrThO3 et 5,7-31eV pour BaThO3. La valeur de crête la plus élevée qui correspond à l'absorption maximale de $\alpha(\omega)$ est respectivement de l'ordre de 28, 23, 18eV pour XThO3, X = Ca, Sr et Ba . En utilisant les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique, nous avons déterminé l'indice de réfraction donné par :

$$n(\omega) = \frac{1}{2} \left[(\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2)^{\frac{1}{2}} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{2}{2}} \quad (3.6)$$

L'indice de réfraction Figure 3.12 suit la tendance des valeurs $\varepsilon_1(\omega)$ de l'indice de réfraction n_0 aux basses fréquences et les valeurs maximales sont indiquées dans le tableau 2 : La limite de fréquence zéro de l'indice de réfraction est (1.74 LDA et 1.91 GGA) pour CaThO3, (1.68 LDA et 1.88 GGA) pour SrThO3 et (1.79 LDA et 1.98 GGA) pour BaThO3 avec une valeur maximale de (2.72 LDA et 2.80GGA à 6,68 eV et 6,57 eV) pour CaThO3, (2.80 LDA et 2.92 GGA à 7.90 eV et 7.76 eV) pour SrThO3, et (2.98 LDA et 3.12 GGA à 6.81eV et 6.78 eV) pour BaThO3, respectivement.

Par conséquent, nous pouvons définir un autre paramètre très important : le coefficient de réflexion $R(\omega)$, qui caractérise la partie de l'énergie réfléchié à l'interface du solide et qui peut être dérivé de l'indice de réfraction :

$$R = \frac{|N - 1|}{|N + 1|} = \frac{(n - 1)^2 + K}{(n + 1)^2 + K} \quad (3.7)$$

D'après la figure3.12, la limite de fréquence zéro de la réflectivité de XThO3 est de 0,073 LDA et 0,098 GGA pour CaThO3, 0,065 LDA et 0,093 GGA pour SrThO3 et 0,080 LDA et 0,108 GGA pour BaThO3. Il y a des pics de réflexion élevés aux énergies 8.5, 10.5, 13.5 et 29eV de même dans les trois composés correspondant aux valeurs négatives de $\varepsilon_1(\omega)$.

La conductivité optique est une grandeur complexe définie par :

$$\sigma(\omega) = \frac{i\omega}{4\pi}\varepsilon(\omega) \quad (3.8)$$

La figure 3.12 montre que la conductivité commence à répondre au champ d'énergie appliqué à partir de 5,42 eV pour CaThO3, 5,79 eV pour SrThO3 et 5,56 eV pour BaThO3. La bonne réponse se situe entre 5,4 et 32 eV pour CaThO3, entre 5,8 et 32 eV pour SrThO3 et entre 5,6 et 31 eV pour BaThO3. La conductivité optique maximale des composés est de 28,28 eV pour CaThO3, de 23,74 eV pour SrThO3 et de 18,08 eV pour BaThO3.

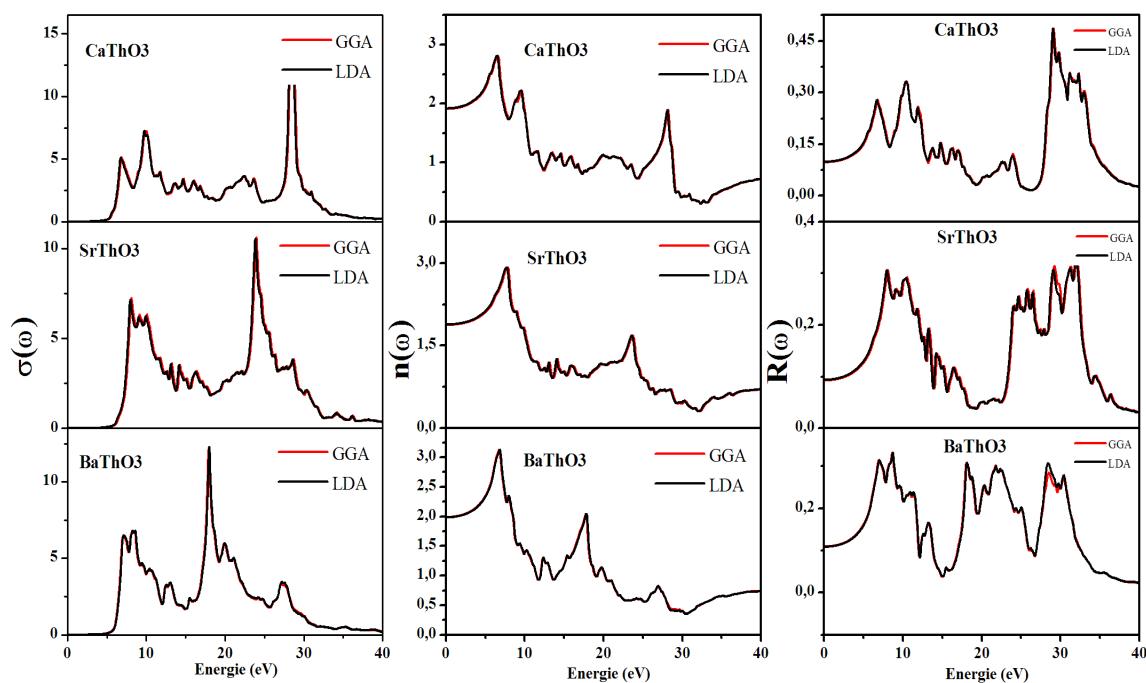


FIGURE 3.12 – Conductivité optique, indice de réfraction et réflectivité de XThO3 avec X = Ca, Sr et Ba

3.2.4 Propriétés élastiques

Nous présentons dans le tableau 4 nos paramètres élastiques calculés de XThO₃ en utilisant la méthode FP-LAPW dans les deux approximations LDA et GGA. Au meilleur de notre connaissance, il n'y a pas de données expérimentales pour tous les matériaux étudiés avec lesquels nous pourrions comparer nos résultats. Un composé cubique n'a que trois constantes élastiques indépendantes C₁₁, C₁₂ et C₄₄. Chacun d'entre eux représente les réponses mécaniques directionnelles du cristal pour différentes directions de forces appliquées [131].

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode *IRelast* développée par *J.Morteza* et incorporée dans le code Wien2K [132]. Sous pression P, les constantes élastiques calculées sont positives et satisfont aux critères de stabilité élastique généralisée [133][134] :

$$\frac{1}{2}(C_{11} - C_{12} - 2p) > 0; \frac{1}{3}(C_{11} + C_{12} + p) > 0; (C_{44} - p) > 0 \quad (3.9)$$

Une fois que nous avons calculé les trois constantes élastiques, le module de masse B et le facteur d'anisotropie A peuvent être obtenus par la formule :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (3.10)$$

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (3.11)$$

$$CP = C_{12} - C_{44} \quad (3.12)$$

Les constantes élastiques les plus intéressantes (listées dans le tableau 3.5) sont : le module de cisaillement isotrope G, le coefficient de Poisson ν , le module de Young E et le paramètre de Kleinman ζ peuvent être calculés en utilisant les relations suivantes [135] :

$$G = \frac{G_R + G_V}{2}; \nu = \frac{3B - 2G}{2(2B + G)}; E = \frac{9GB}{G + 3B} \quad (3.13)$$

Où :

G_V est le module de cisaillement de Voigt correspondant à la limite supérieure des valeurs de G. G_R est le module de cisaillement de Reuss correspondant à la borne inférieure des valeurs de G

Ils peuvent être exprimés comme :

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (3.14)$$

$$\frac{5}{G_R} = \frac{4}{C_{11} - C_{12}} + \frac{3}{C_{44}} \quad (3.15)$$

$$\zeta = \frac{C_{11} + 8C_{12}}{7C_{11} + 2C_{12}} \quad (3.16)$$

		C11	C12	C44	B	A	CP	E	G'
CaThO3	LDA	239,56	86,36	34,56	137,42	0.45	51,8	128,57	76,6
	GGA	222,11	79,05	38,7	126,73	0.54	40,35	131,67	71,53
	Runwien	277,24	69,28	47,5	138,6	0.46	21,78	169,51	103,9
SrThO3	LDA	245,08	80,45	31,77	135,32	0.38	40,15	89,29	82,31
	GGA	209,64	95,72	32,59	133,69	0.57	63,13	111,16	56,96
	Runwien	197,19	103,54	39,88	134,75	0.85	63,66	115,43	46,82
BaThO3	LDA	235,31	70,99	45,2	125,76	0.55	25,79	149,8	82,16
	GGA	216,2	76,39	38,6	119,57	0.55	63,79	88,65	69,90
	Runwien	257,71	57,45	44,39	124,2	0.44	13,06	159,26	100,13

TABLE 3.4 – Constantes élastiques (C11, C12 et C44, en GPa), module d'élasticité (B, en GPa), facteur d'anisotropie élastique (A), pression de Cauchy (CP, en GPa), module d'Young (E, en GPa), ($G = C44$, en GPa), le module de cisaillement tétragonal (G, en GPa) à $P = 0$ et $T = 0$.

Composés		Method	GR	GV	G	ν	ζ	B/G
CaThO3	Wien2k	LDA	44.28	51.37	47.82	0.49	0.13	2,87
		GGA	47,40	51,83	49,61	0,46	0,13	2,55
	Runwien	LDA	60.68	70.09	61.89	0.41	0.13	2,23
SrThO3	Wien2k	LDA	42,11	51,98	47,05	0,49	0,51	2,87
		GGA	39,31	42,33	40,82	0,51	0,12	3,27
	Runwien	LDA	42.39	42.68	42.52	0.51	0.12	3,16
BaThO3	Wien2k	LDA	55.12	59.98	57.55	0.42	0.13	2,18
		GGA	47.02	51.12	49.07	0.45	0.13	2,43
	Runwien	LDA	57.10	66.68	61.89	0.40	0.13	2,00

TABLE 3.5 – Module de cisaillement de Reuss (GR, en GPa) et de Voigt (GV, en GPa), module de cisaillement en colline (G, en GPa), coefficient de Poisson, vitesse longitudinale et paramètre de Kleinman 0 et $T = 0$.

Les vitesses de cisaillement et de son longitudinales ϑ_l et ϑ_t sont obtenues à partir de l'équation de Navier comme suit [108] :

$$\vartheta_l = \sqrt{\frac{3B + 4G}{3\rho}}; \vartheta_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (3.17)$$

De plus, la vitesse moyenne de l'onde ϑ_m est obtenue à partir de :

$$\vartheta_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{\vartheta_t^3} + \frac{1}{\vartheta_l^2} \right) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (3.18)$$

finalement, avec la vitesse moyenne des ondes v_m , la température de Debye peut être estimé [136] :

$$\theta_D = \left[\frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} \right] \quad (3.19)$$

où h la constante de Planck, k la constante de Boltzmann, N_A le nombre de Avogadro, n le nombre d'atomes par unité de formule, M la masse moléculaire par unité de formule, $\rho = (M / V)$ est la densité.

Composés			ρ	v_t	v_l	v_m	θ_D
CaThO3	Wien2k	LDA	3,4219	2488.6	5104.1	2795.7	317.91
		GGA	3,5109	2186.5	5120.3	2471.3	278.76
SrThO3	Wien2k	LDA	3,98769	2644.7	5426.02	2971	336.6
		GGA	3,9066	2621.3	5214.0	2939	331.6
BaThO3	Wien2k	LDA	4,4497	2768.7	5193.6	3093	348.4
		GGA	4,3419	2583.2	5061.6	2894.2	323.7

TABLE 3.6 – Densité (kg.m-3), vitesse longitudinale, vitesse transversale et vitesse moyenne (ms-1) et température de Debye (K) à P = 0 et T = 0.

Le facteur d'anisotropie (A) est égal à un pour un matériau isotrope, tandis que toute valeur inférieure ou supérieure à un indique une anisotropie. Toutes les valeurs que nous trouvons du facteur d'anisotropie A sont inférieures à un. Cela indique que nos composés sont anisotropes. Le module de Young (E) est un indicateur de la rigidité d'un matériau. Le matériau est plus rigide si le module d'Young est plus élevé pour un matériau donné. Le coefficient de Poisson (ν) fournit plus d'informations pour traiter la caractéristique des forces de liaison que n'importe quelle autre propriété élastique. La valeur typique du coefficient de Poisson (ν) est de 0,25[137] pour les matériaux ioniques, où ils sont aussi petits ($\nu < 0,1$) pour les matériaux covalents. Dans nos calculs ν est dans la gamme de 0.40-0.51 pour les approximations LDA et GGA. Par conséquent, une contribution ionique plus élevée dans une liaison intra-atomique pour ce composé doit être supposée. Le module de masse B représente la résistance à la rupture, tandis que le module de cisaillement G représente la résistance à la déformation plastique. Nous savons qu'il existe un critère de rapport B / G qui sépare la ductilité et la fragilité des matériaux. Selon les critères de Pugh [138], la valeur critique est de 1,75, si B / G > 1,75 le matériau est ductile, sinon il est cassant. Pour le XThO3, le rapport B / G est compris entre 2,00 et 3,27 dans les approximations LDA et GGA, donc selon les critères de Pugh, nos matériaux sont ductiles. En outre, les relations typiques entre le module de masse et le module de cisaillement sont respectivement : G = 1,1B et G = 0,6B, pour les matériaux covalents et ioniques. Pour XThO3, les valeurs calculées de G / B sont comprises entre LDA et GGA, ce qui indique que la liaison ionique est appropriée. Le paramètre de Kleinman ζ quantifie la

contrainte interne et indique ainsi la facilité relative de la flexion de la liaison contre l'étirement de la liaison. Dans un système, la minimisation de la flexion de la liaison conduit $\zeta = 0$ et la minimisation de l'étirement de la liaison conduit $\zeta = 1$. Dans la présente étude, le paramètre ζ est trouvé à 0,12 avec la LDA et la GGA. Il est clair que les trois composés XThO₃ montrent plus de résistance à la flexion de la liaison et à la distorsion de l'angle de liaison. La température de Debye est un paramètre physique fondamental qui est étroitement lié à de nombreuses propriétés physiques, telles que la chaleur spécifique et la température de fusion. A basse température, les excitations vibrationnelles proviennent uniquement de vibrations acoustiques, donc à basse température; la température de Debye calculée à partir de mesures thermiques spécifiques est la même que celle déterminée à partir des constantes élastiques. Les vitesses de température et de son de Debye calculées ainsi que la densité du composé XThO₃ sont données dans le tableau 6.

3.2.5 Propriétés thermodynamiques

Nous avons calculé quelques paramètres thermodynamiques par Gibbs2 [27] en utilisant le cadre du modèle de Debye quasi-harmonique dans l'approximation LDA et GGA : le coefficient de dilatation thermique (α), la chaleur spécifique à volume constant (C_V), module de masse (B) et la température de Debye (θ_D). Ces paramètres sont liés aux constantes élastiques.

Nous rapportons les résultats de nos calculs, à $P = 0$ et $T = 300$ K, dans le tableau 5. Encore une fois, nous n'avons trouvé dans la littérature aucune donnée expérimentale ou théorique pour la plupart des paramètres thermodynamiques de CaThO₃, SrThO₃ et BaThO₃. nos valeurs calculées de ν, α, C_P, C_V, B et B_S peuvent être considérées comme une première prédiction pour CaThO₃, SrThO₃ et BaThO₃.

Initialement, nous proposons une étude du volume des perovskites XThO₃ (X = Ca, Sr, Ba) sous l'effet de la température pour différentes valeurs de pression comme le montre la Figure 3.13.

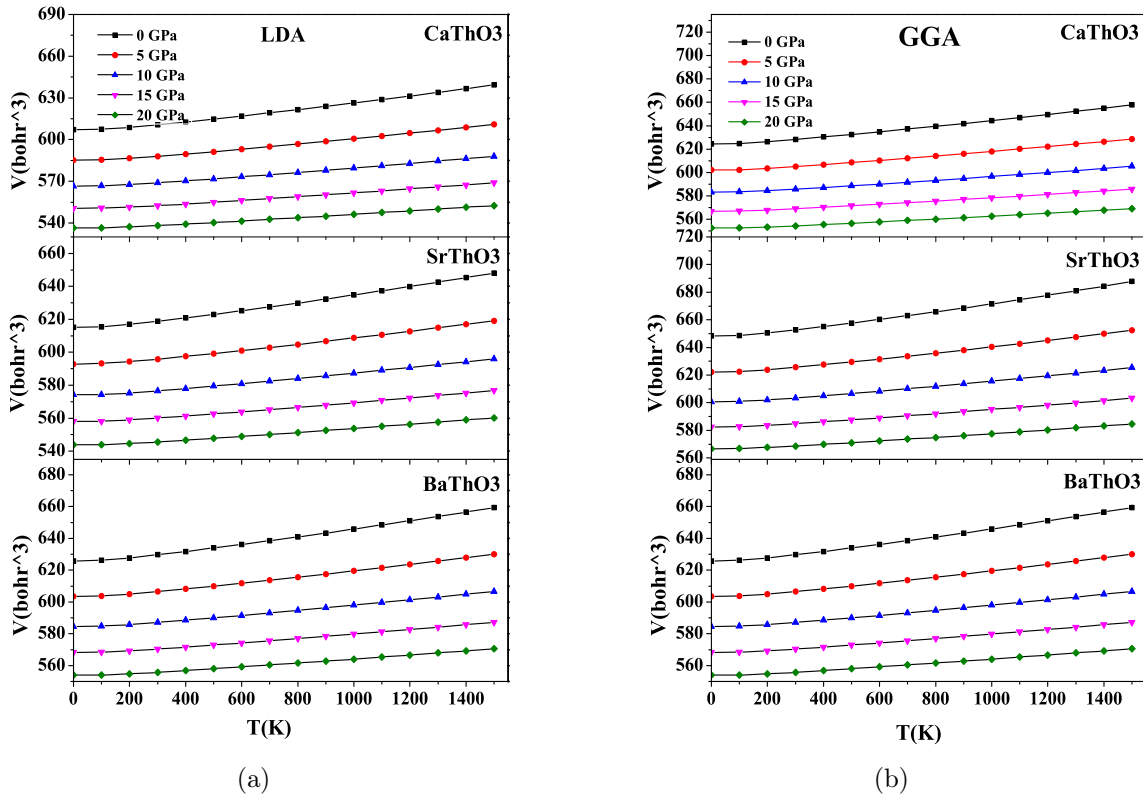


FIGURE 3.13 – Variation du volume en fonction de la température pour XThO₃ (X = Ca, Sr, Ba) à différentes pressions dans l'approximation LDA et GGA.

Figure 3.14 représente la Variation de la température de Debye en fonction de la température pour XThO₃ (X = Ca, Sr, Ba) à différentes pressions dans l'approximation LDA et GGA.

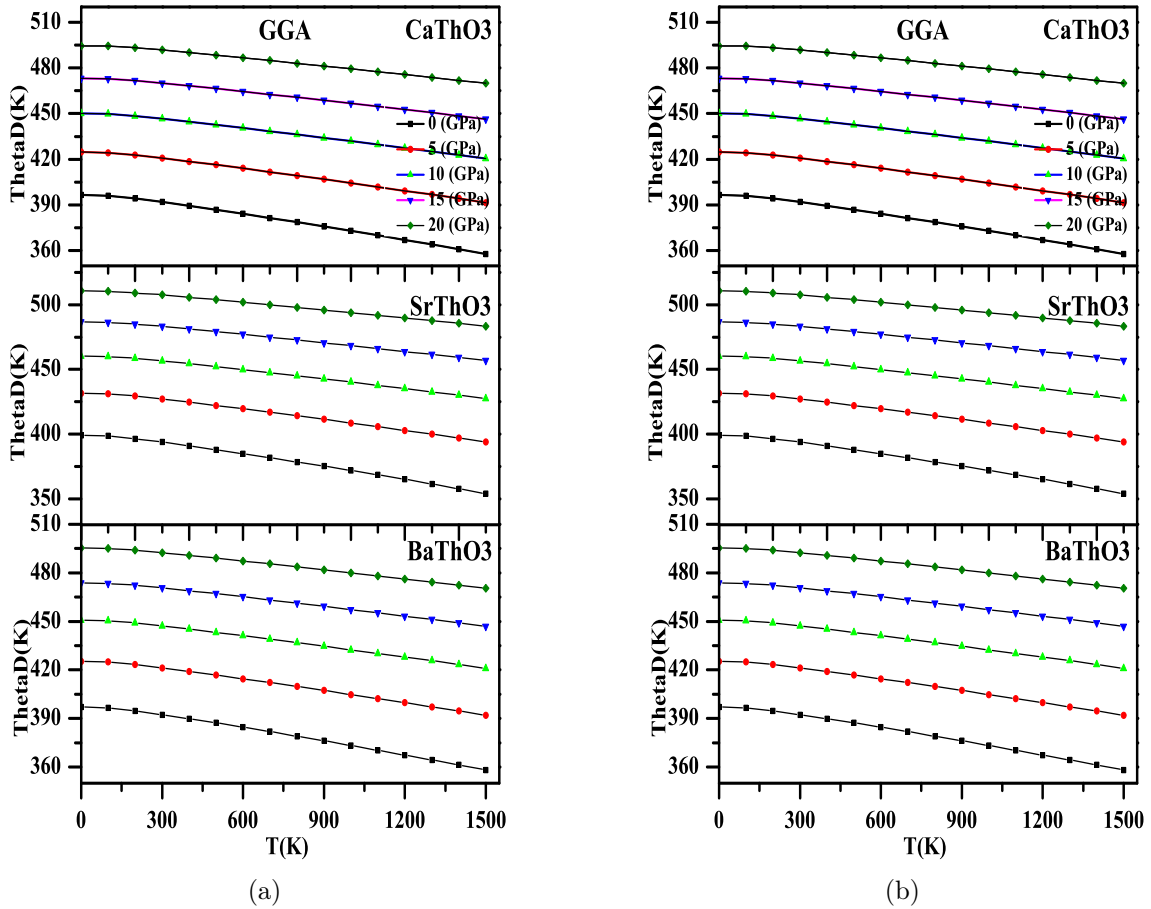


FIGURE 3.14 – Variation de la température de Debye en fonction de la température à différentes pressions pour XThO₃ (X = Ca, Sr, Ba) avec l'approximation LDA et GGA.

La chaleur spécifique (figure 3.15) d'un métal est due essentiellement au mouvement vibratoire des ions. Cependant, une petite partie de la chaleur est due au mouvement de l'électron libre, qui devient important à haute température, en particulier dans les métaux de transition avec des électrons dans des coques incomplètes. La chaleur spécifique est une autre propriété thermique importante dans l'opération de traitement de la coulée de traitement thermique, car elle détermine la quantité de chaleur requise dans le processus. La capacité thermique d'une substance est une mesure de la façon dont la substance stocke la chaleur. Chaque fois que nous fournissons de la chaleur à un matériau, cela entraîne nécessairement une augmentation de la température. Ce dernier paramètre nous fournit essentiellement un aperçu de ses propriétés vibratoires qui sont nécessaires pour de nombreuses applications.

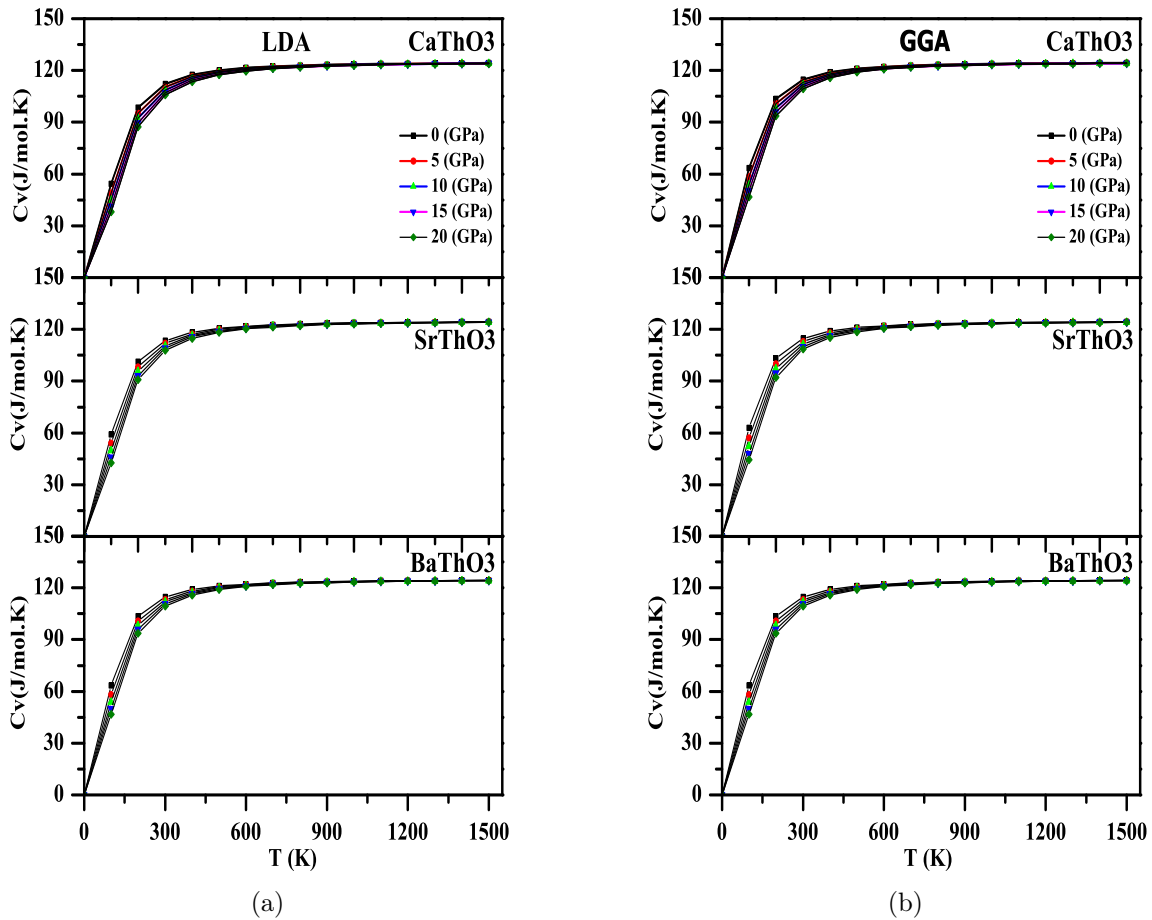


FIGURE 3.15 – Variation des capacités thermiques C_V en fonction de la température à différentes pressions pour $XThO_3$ ($X = Ca, Sr, Ba$) par l'approximation LDA et GGA.

Sur la figure 3.17, nous présentons l'évolution du module de compression en fonction de la température dans la plage 0-1200 K à diverses pressions allant de 0 à 20 GPa. La forme de la courbe est presque linéaire. L'augmentation du module de masse après

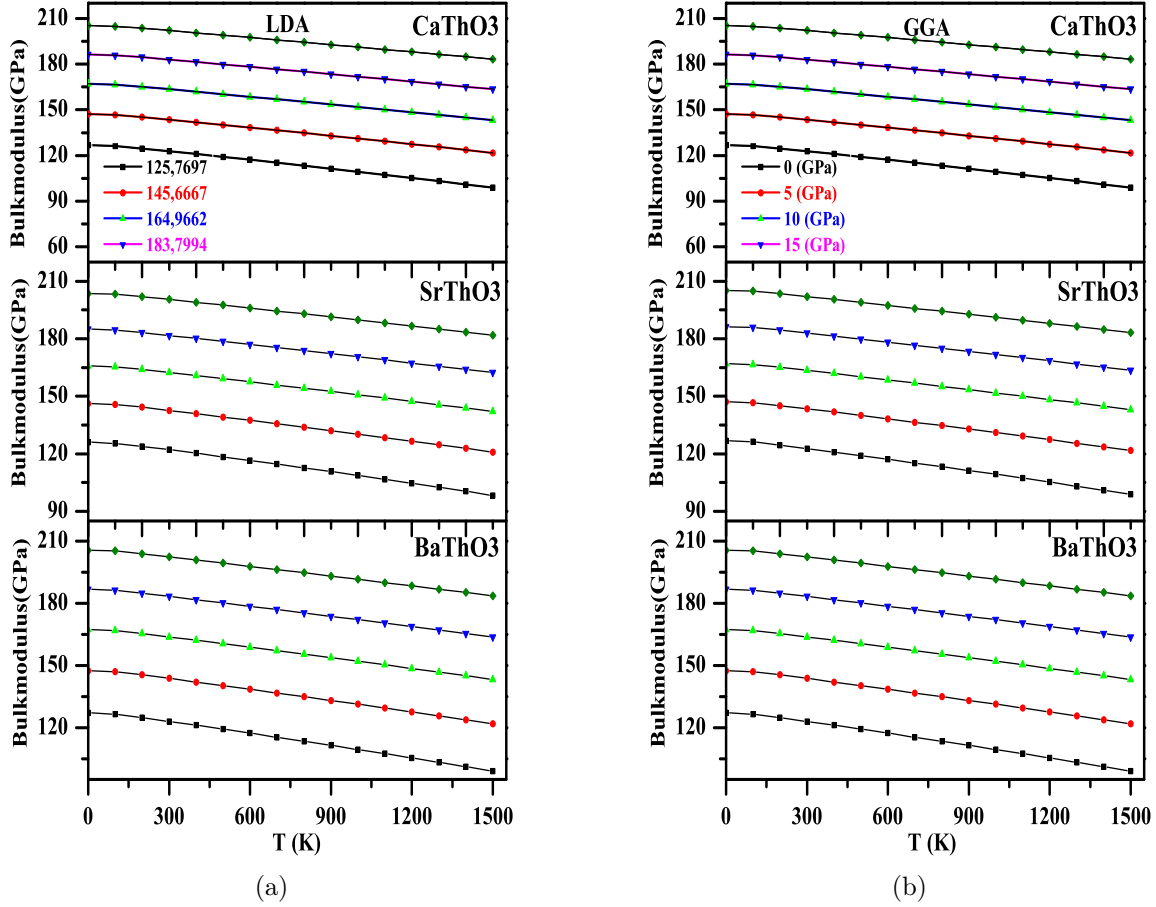


FIGURE 3.16 – Variation du module de compression par rapport à la température à diverses pressions pour $X\text{ThO}_3$ ($X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) avec l'approximation LDA et GGA.

l'augmentation de la pression à une température donnée. Les résultats sont dus au fait que l'augmentation de la pression sur le matériau est similaire à la diminution de la température du matériau.

Une classification standard des solides basée sur le coefficient de dilatation thermique est :

- groupe à faible expansion ($\theta < \alpha < 2.10^{-6} K^{-1}$).
- groupe d'expansion intermédiaire ($2.10^{-6} K^{-1} < \alpha < 8.10^{-6} K^{-1}$).
- groupe à forte expansion ($\alpha > 8.10^{-6} K^{-1}$) [139].

Selon cette classification, nos calculs indiquent que CaThO_3 , SrThO_3 et BaThO_3 appartiennent au groupe à forte expansion.

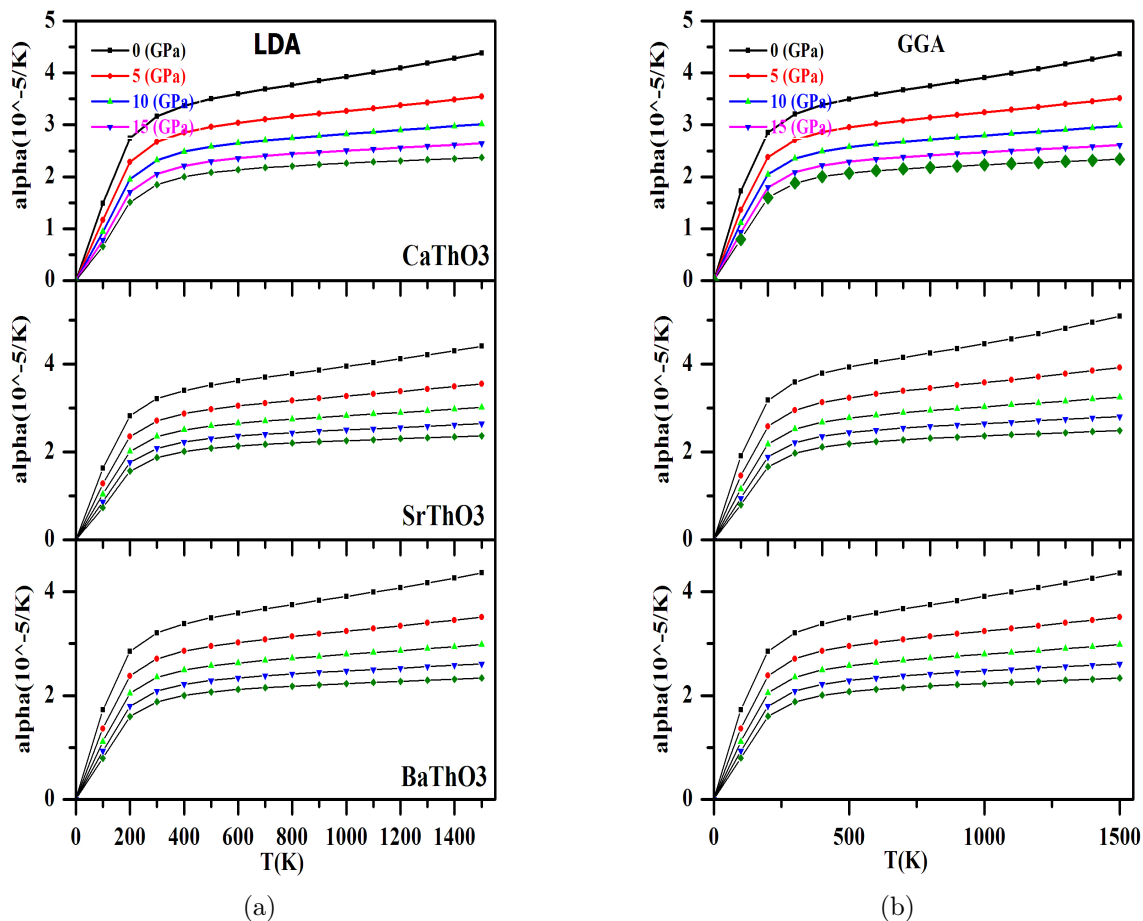


FIGURE 3.17 – Variation du coefficient de dilatation α en fonction de la température à diverses pressions pour $X\text{ThO}_3$ ($X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) avec l'approximation LDA et GGA

3.2.6 conclusion

Les résultats de la structure électronique, des propriétés optiques élastiques et thermiques de XThO₃ (X = Ca, Sr et Ba) en phases cubiques utilisant la méthode FP-LAPW combinée au modèle de Debye quasi-harmonique, et dans les approximations LDA, GGA et mBJ sont dans un bon accord comparé à d'autres résultats de travaux théoriques et expérimentaux, par exemple la constante de réseau calculé et en accord avec les données disponibles, tel que la structure électronique et les propriétés optiques. Une petite différence entre l'approximation LDA et GGA dans la plupart des parties de l'étude des propriétés a été remarquée. La différence est plus perceptible dans la densité d'états. De plus, nous donnons dans cette étude un certain nombre de premières prédictions; nous avons utilisé la fonctionnelle mBJ qui donne des intervalles plus grands proches des valeurs expérimentales, de sorte que les transitions optiques sont correctement visibles dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique. La bande interdite directe et large, confirme que ces matériaux sont utiles pour les dispositifs optoélectroniques dans le spectre de la région UV. Les propriétés mécaniques montrent que ces composés présentent une phase cubique thermodynamiquement stable et sont de nature ductile. Il est prévu que cette étude fournira une première et meilleure compréhension des propriétés optoélectroniques, élastiques et thermiques de ces matériaux.

3.3 Propriétés structurales des composées orthorhombique BaYO₃ (Y=Th, Dy)

3.3.1 Propriétés structurales de composé Orthorhombique BaThO₃

3.3.2 Introduction

Le thorate de baryum BaThO₃ est un membre important de la famille des pérovskites ABO₃ possédant des propriétés physiques intéressantes telles que le ferromagnétisme [128][19], la ferroélectricité [20][140], la piézoélectricité [17][120] et la semi-conductivité. Le thorate de baryum BaThO₃ est l'un des produits du réacteur à fission et, en raison de son importance dans le réacteur nucléaire, Moreira et Dias [1] ont étudié ses propriétés structurales et Mishra et al. [17] ont étudié sa stabilité thermodynamique. D'autres propriétés physiques de la capacité calorifique de BaThO₃ [24] et de l'énergie libre de Gibbs[18][19] sont également rapportées.

L'échantillon de BaThO₃ polycristallin a été préparé à partir de poudre de BaCO₃ (pureté à 99%, Kishida Chem. Co.) et de poudre de ThO₂ (Nakarai Chem. Co.). Purohit et al [20] ont étudié la synthèse de poudres nanocristallines de BaThO₃ par voie de combustion en gel. Ce composé existe dans les structures cubiques[128] et orthorhombiques[27] avec le groupe spatial Pm3m (no.221) et Pnma (no.62) respectivement.

Dans ce travail, nous avons calculé les propriétés structurales et optoélectroniques des pérovskites orthorhombiques BaThO₃ pour déterminer la structure de bande, la densité des états DOS (totale et partielles) , la fonction diélectrique complexe, l'indice de réfraction, la réflectivité, la conductivité optique et le coefficient d'absorption. Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implantée dans le code wien2k dans le cadre de la fonctionnelle de densité (DFT) avec l'approximation de gradient généralisée (GGA) et l'approximation de densité locale (LDA), et le potentiel modifié de Becke-Johnson (mBJ). Le but de ce travail théorique est d'étudier et de comparer les paramètres structuraux de l'état fondamental, le comportement électronique et les propriétés optiques du BaThO₃ cubique et orthorhombique.

3.3.3 Méthode de calcul

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées dans le cadre de la théorie fonctionnelle fonctionnelle (DFT) [10][2], implémentée dans le code Wien2k [141], est utilisée dans notre étude pour calculer les propriétés physiques de l'état fondamental comme les paramètres structuraux, Comportement électronique et optique de la perovskite BaThO₃

en phase orthorhombique. L'approximation de gradient généralisée (GGA-PBE) [126] et l'approximation de densité locale (LDA) [142] est adoptée pour optimiser les structures cristallines et étudier les structures électroniques. Nous utilisons l'approximation mBJ [27] pour le potentiel d'échange, en prenant pour traiter le potentiel de corrélation, comme d'habitude pour une meilleure description des structures électroniques et des propriétés optiques.

Pour déterminer les constantes structurales telles que le paramètre de réseaux, compressibilité, la dérivée de la compressibilité de BaThO3 orthorhombique, nous utilisons la structure BaThO3 présentée à la figure 3.18. La cellule unitaire est optimisée; les paramètres structuraux de l'état fondamental sont évalués à partir des volumes optimaux représentés sur la figure 3.19. Les paramètres optimisés sont indiqués dans le tableau 3.7 et sont comparés avec les données disponibles.

L'énergie de coupure est fixée à -7 Ry . Nous faisons une expansion harmonique jusqu'à $l_{max} = 10$, fixons $R_{mt} \times K_{max} = 8$, et utilisons la magnitude du plus grand vecteur $G_{max} = 12$ en densité de Fourier. les rayons des sphères Muffin-Tin R_{mt} ont été choisis de telle façon qu'il n'y aura aucun recouvrement des sphères Muffin-Tin et sont réglés 2,27, 1,99 et 1,77 bohr, pour Ba, Th et O dans cette structure orthorhombique.

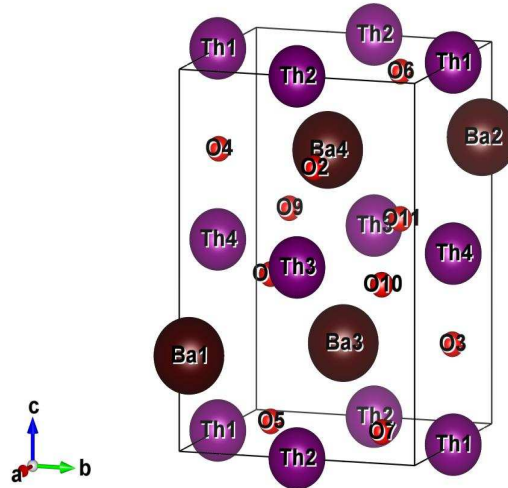


FIGURE 3.18 – Structure cristalline de BaThO3 en phase orthorhombique.

Atome	x	y	z
Ba	0.987 -0.012a	0.037 0.037 a	0.250 0.250 a
Th	0.500 0.500a	0.000 0.000a	0.000 0.000a
O1	0.104 0.104a	0.462 0.461a	0.250 0.250a
O2	0.707 0.707a	0.292 0.292a	0.057 0.057a

TABLE 3.7 – Les positions atomiques (x, y, z) optimisées avec GGA du BaThO3, en comparaison avec les valeurs expérimentales.

3.3.4 Résultats et discussions

3.3.5 propriétés Structural

Les BaThO3 ont été étudiés dans la phase orthorhombique (figure3.18) afin d’explorer les propriétés structurales, l’énergie et le volume sont optimisés et les valeurs sont ajustées dans l’équation d’état de Birch-Murnaghan [143].

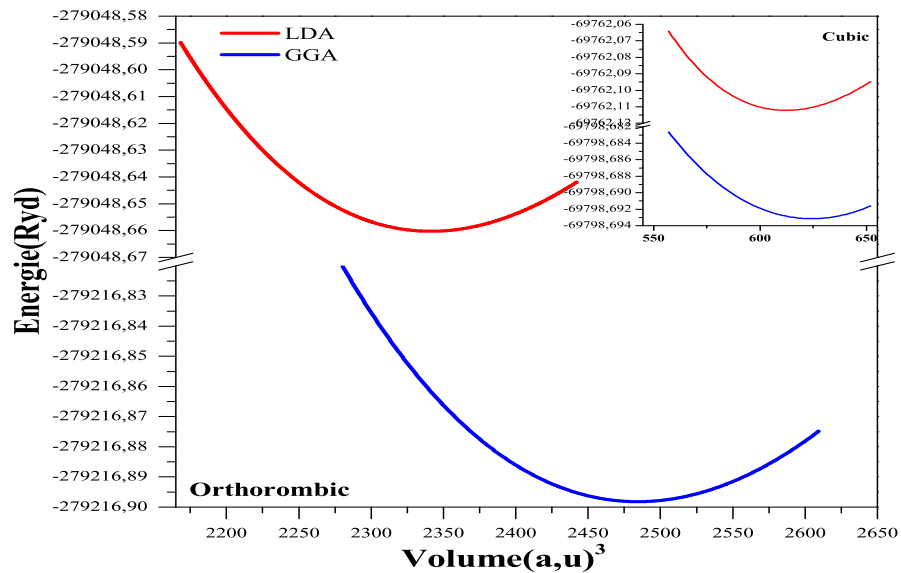


FIGURE 3.19 – La variation de l’énergie total en fonction de volume de BaThO3

La figure 3.19 montre les courbes d'optimisation pour les deux phases du composé. A partir des volumes d'état fondamental, les paramètres structuraux d'équilibre tels que les constantes de réseau, compressibilité, la dérivée de la compressibilité de l'état fondamental sont obtenus. Les paramètres structuraux calculés par unité de cellule pour les deux phases sont présentés dans le tableau 3.4 et 3.8. La DFT sous-estime généralement les quantités physiques. Dans le présent travail, la constante de réseau calculée pour le BaThO3 cubique est 0,95% de moins que la valeur mesurée expérimentalement [20] et 0,48% de moins que les travaux analytiques rapportés [10,11]. De même, pour la phase orthorhombique, la constante du réseau est inférieure de 0,52% à celle du travail expérimental [123]. Les énergies d'état fondamental calculées montrent que la phase orthorhombique est plus stable que la phase cubique.

	BaThO3	Experimental	Présent Travail		Autres T.T
			LDA	GGA	
	$a(A^\circ)$	6.345 ; 6.35	6.177	6.302	6.341
	$b(A^\circ)$	6.376 ; 6.38	6.287	6.414	6.403
	$c(A^\circ)$	8.992 ; 8.995	8.924	9.095	8.957
	$V(A^\circ)^3$		2341.731	2483.964	
Orthorhombique	B		136.900	128.286	121.9
	B'		5.367	4.285	
	Eg		4.424	4.584	3.97
	Eg(mBJ)		5.611	5.595	4.40
	E_0		-274890.66	-279216.89	

TABLE 3.8 – Valeurs calculées, analytiques et expérimentales des $a(A^\circ)$, du $V(A^\circ)^3$, B, B', Eg, Eg(mBJ) et E_0 de BaThO3

3.3.6 Propriétés électroniques

Des calculs auto-cohérents sont effectués afin d'étudier les propriétés électroniques de BaThO₃ en phases orthorhombique. La structure de bande représentée sur la Figure 3.20 est calculée pour les points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, le zéro de l'énergie est choisi pour coïncider avec le niveau d'énergie de Fermi, en utilisant les deux approximations LDA et GGA. Il ressort de la Figure 3.20 que BaThO₃ à une bande interdite directe au point de haute symétrie Γ . Pour une meilleur valeur du gap nous avons calculée se dernier avec la méthode mBJ, le résultat donne aussi une bande interdite de 3.42eV (363nm), pour BaThO₃ orthorhombique et pour la phase cubique ($E_g(\text{mBJ})=4.39$, voir tableau 3.4). On observe une grande différence entre les valeurs 5.7eV calculée par G. Murtaza & al[128] et 4.39 eV calculé par Alexander I.[27].

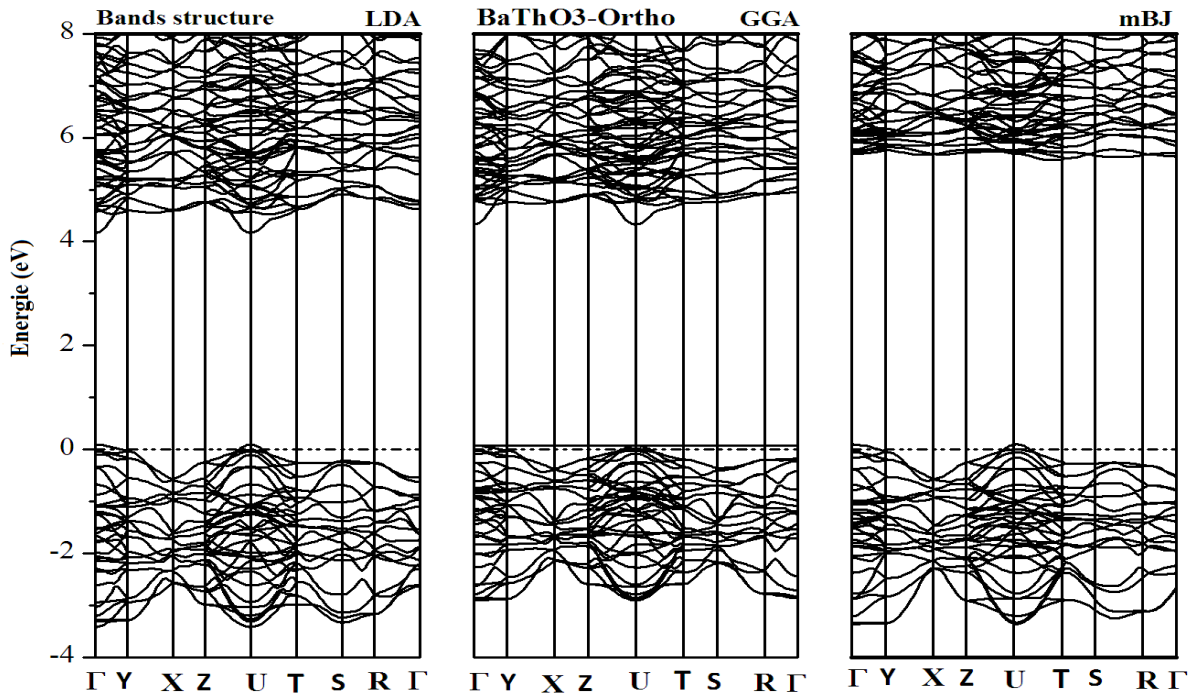


FIGURE 3.20 – Structure de bande de BaThO₃ dans la phases orthorhombique avec les approximation LDA, GGA et mBJ

Dans la figure 3.21, nous avons présenté la densité d'états calculée pour BaThO₃ dans la phase orthorhombique, dans laquelle l'énergie est mise à l'échelle par rapport au niveau de Fermi. Il peut être divisé en quelques régions assez similaires pour les deux composés.

Les densités d'états total et partiel pour BaThO3 dans la phase orthorhombique sont présentées dans la figure 3.21.

D'après cet figure on peut discuter les résultats obtenus comme suit : Les bandes inférieures des types d'états (O-2s, Th-6p et Ba-4p) sont situées entre -14.50 et -11.40 et (O-2p avec une petite contribution des orbitales Th-6p et Th-6d) situées à -3.65 eV jusqu'au niveau de Fermi. Le fond de la bande de conduction (CB) se compose des orbitales Th-5f, Th-6d, Ba-4f et Ba-4 d à partir de 3.20eV. Il y a une large bande interdite qui confirme le comportement isolant de BaThO3. Il ressort également de la figure 3.21 que BaThO3 est un isolant de 3,26 eV et de 2,45 eV respectivement pour cubique et orthorhombique.

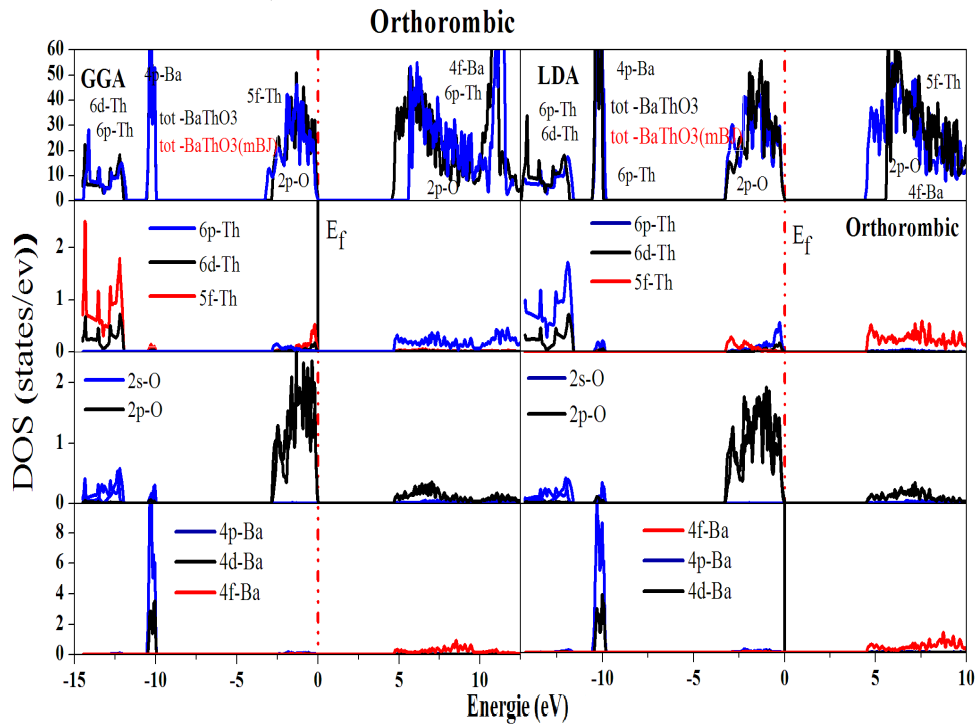


FIGURE 3.21 – Densités totales et partielles des états de BaThO3 en phases cubique et orthorhombique.

3.3.7 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 conductivité optique du BaThO3 cubique et orthorhombique (Figure 3.21). Les bandes passantes optiques obtenues à partir de la partie imaginaire de la fonction diélectrique sont respectivement de 4,42 et 5,97 eV pour les phases cubique et orthorhombique proches des écarts obtenus dans les structures de bandes ; les bandes interdites de ce matériau sont supérieures à 3,1 eV, ce qui devrait bien fonctionner dans la région ultraviolette (UV) [129][130], et pourrait convenir aux applications des dispositifs UV à haute fréquence.

La polarisabilité électronique d'un matériau peut être comprise à partir de la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ [Figure 3.22]. La constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ est très importante en comparaison de GGA avec LDA, à la fréquence zéro $\epsilon_1(0) = 3,93$ et $3,20$ pour GGA et LDA, respectivement dans la phase cubique.

Le long des trois directions cristallographiques se trouve 3,23 pour $E \parallel x$, 3,28 pour $E \parallel y$, et 3,35 pour $E \parallel z$, pour la phase orthorhombique. La valeur moyenne de la constante diélectrique de fréquence zéro $\epsilon_1(0)$ est de 3,29. Ces résultats indiquent clairement l'anisotropie dans les propriétés optiques de BaThO3 orthorhombique.

À partir de la limite de fréquence zéro, ils commencent à augmenter et atteignent la valeur maximale de 9,07 à 6,70 eV pour cubique et de 8,66 à 6,71 eV pour $E \parallel x$, 8,56 à 6,84 eV pour $E \parallel y$, et 8,87 à 7,08 eV pour $E \parallel z$, en phase orthorhombique.

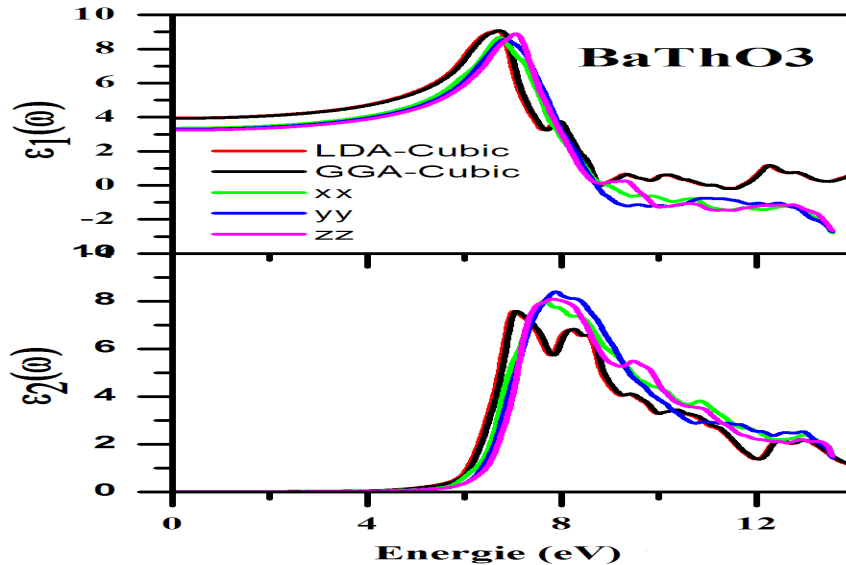


FIGURE 3.22 – La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de BaThO3 en phases cubique et orthorhombique.

La partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ est représentée sur la Figure 3.22. Les points de consigne de tous les axes optiques sont observés à 1.80 eV, ce qui correspond à l'intervalle optique de la composition. Une large gamme de régions d'absorption est observée avec deux pics principaux. Le premier pic est obtenu à 3,41 eV pour tous les axes alors que le second à 7,04 eV pour cubique et 8,0 eV pour orthorhombique. L'origine de ces pics réside dans les transitions inter-bandes qui peuvent être reliées à la densité d'états des composés représentés sur la figure 3.22. Les pics sont dus à la transition des électrons des états 2p-O à 5f-Th, 6d- Les états Th, 3p-Ca, 4d-Sr, 4f-Ba, 4d-Ba et 5d-Th. Comme le matériau a une bande passante large et directe, il pourrait être un candidat efficace pour des applications opto-électroniques dans le domaine visibles.

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ [Figure 3.23] montre une absorption très intense dans la plage de 5,7-14 eV. Dans cette gamme d'absorption, nous observons deux pics principaux. Le premier pic est obtenu à 3,41 eV pour tous les axes alors que le second à 7,04 eV pour le cubique et 8,0 eV pour l'orthorhombique. Il commence à augmenter fortement à partir de 5,97 eV, ce qui correspond à la valeur de bande interdite.

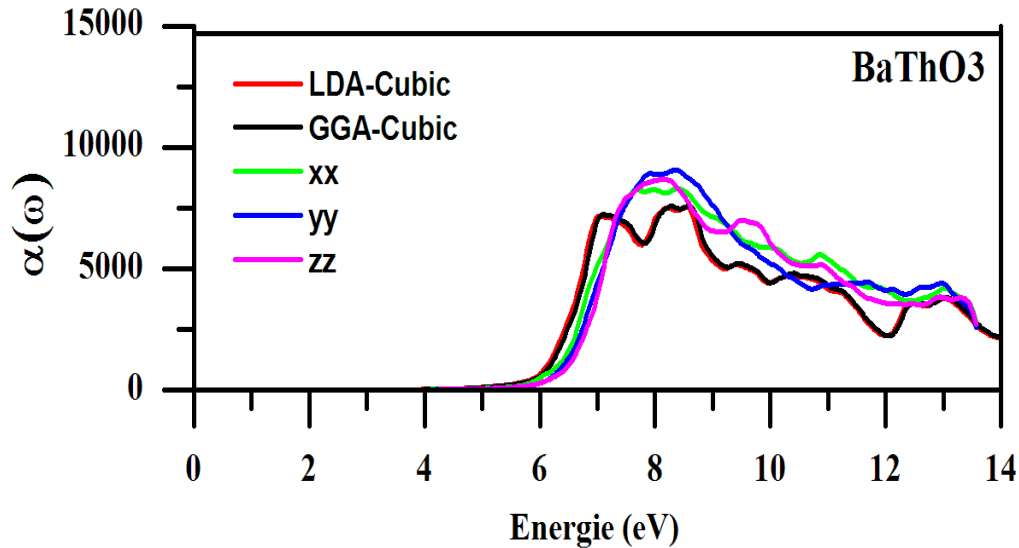


FIGURE 3.23 – Le coefficient d'absorption de BaThO3 en phases cubique et orthorhombique.

L'indice de réfraction $n(\omega)$ est affiché sur la figure 3.24. L'indice de réfraction statique $n(0)$ a la valeur 1,83 pour $E \parallel x$, 1,81 pour $E \parallel y$ et 1,80 pour $E \parallel z$ et 1,98 pour la phase cubique.

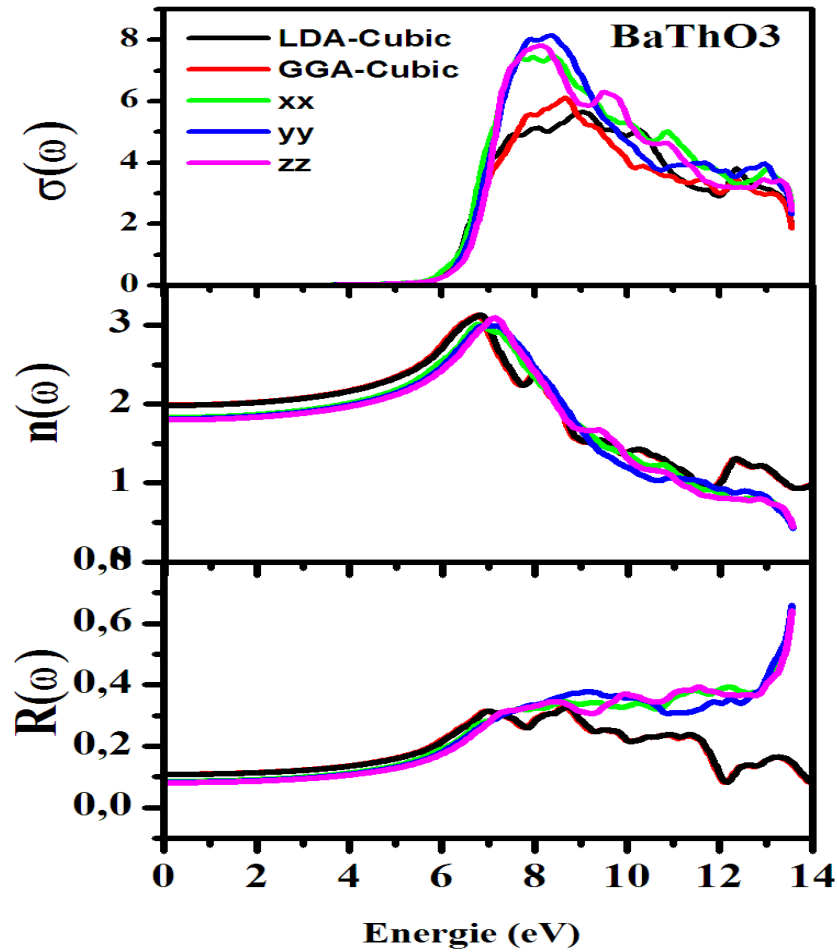


FIGURE 3.24 – Le coefficient d’absorption de BaThO3 en phases cubique et orthorhombique.

Par conséquent, nous définissons un autre paramètre très important qui est le coefficient de réflectivité $R(\omega)$ est affiché sur la figure 3.24, $R(\omega)$ caractérise la partie de l’énergie réfléchi de la surface du solide et peut être dérivé de l’indice de réfraction. D’après la figure 3.24, la limite de fréquence zéro de la réflectivité de BaThO3 est de 0,108 pour la phase cubique et pour la phase orthorhombique, la réflectivité de fréquence zéro est de 8,6% pour $E \parallel x$, 8,3% pour $E \parallel y$ et 8,1% pour $E \parallel z$, respectivement. Les valeurs de réflectivité maximales sont d’environ 31,2% et 33,1% à 7,3eV et 8,7eV pour la phase cubique et 65,9%, 64,5% et 64,1%, ce qui se produit à 13,56 eV pour $E \parallel x$, $E \parallel y$ et $E \parallel z$, respectivement.

La conductivité optique $\sigma(\omega)$ est représentée sur la figure 3.24, elle commence à partir de 5,97 eV et 5,48 eV pour la phase cubique et orthorhombique respectivement et elle a des caractéristiques similaires avec le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ sur la figure 3.23.

3.3.8 Conclusion

Les résultats de la structure électronique et des propriétés optiques de BaThO₃ en phases cubiques et orthorhombiques utilisant la méthode FP-LAPW et les approximations LDA, GGA et mBJ sont en bon accord avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux, c'est-à-dire la constante du réseau calculé, la structure électronique et les propriétés optiques, sont en accord avec les données disponibles. Une petite différence entre l'approximation LDA et GGA dans la plupart des parties de l'étude des propriétés a été remarquée.

La différence est plus perceptible dans la densité d'état. De plus, nous avons utilisé l'approximation mBJ qui donne des intervalles plus grands de la bande interdite (gap) proches des valeurs expérimentales, de sorte que les transitions optiques sont correctement visibles dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique. La bande interdite directe et large confirme que ces matériaux sont utiles pour les dispositifs optoélectroniques dans le spectre de la région UV.

3.4 Propriétés structurelles de composé Orthorhombique BaDyO3

3.4.1 Introduction

Récemment, les oxydes de pérovskites ont suscité d'énormes attentions en raison de leur utilisation efficace dans la ferroélectricité [51][144], la piézoélectricité [145][146], les supraconducteurs à haute température, les réacteurs chimiques, les membranes de séparation des gaz, les cellules optoélectroniques. [147][148] Dans cet partie, nous étudions la structure électronique et les propriétés magnétiques de l'oxyde de Perovskite orthorhombique BaDyO3, basé sur les calculs du premier principe. Ces propriétés sont évaluées en utilisant les approximations LSDA, LSDA + U et mBJ, où U est le paramètre de Hubbard pour considérer la répulsion de Coulomb entre les électrons 4f hautement localisés. Il est important de noter qu'il n'y a pas de données théoriques et expérimentales disponibles pour le composé BaDyO3 et c'est pourquoi, nous sommes motivés pour étudier ce matériau théoriquement.

3.4.2 Méthode de calcul

Dans ce travail, nous avons effectué les calculs en utilisant le code WIEN2k [16] [11]. Il est basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [108]. Est que cela utilise les équations de Kohn-Sham [83], qui sont résolues pour calculer les propriétés structurelles, électroniques et magnétiques de la perovskite orthorhombique BaDyO3.

Dans cette méthode, les fonctions d'onde, la densité de charge et le potentiel sont élargis en harmonies sphériques dans des sphères muffin-tin (MT) non chauvechantes, et des ondes planes sont utilisées dans la région interstitielle restante de la cellule unitaire. Dans le code, les états de coeur et de valence sont traités différemment. Les états de base sont traités dans une approche relativiste de Dirac-Fock à plusieurs configurations, alors que les états de valence sont traités dans une approche relativiste scalaire. L'énergie d'échange-corrélation, *Exc* a été calculée en utilisant les approches LSDA (Perdew-Wang) [86] et LSDA + U [94].

Très soigneusement, une analyse pas à pas est effectuée pour assurer la convergence de l'énergie totale en termes de paramètre de variation d'énergie. En même temps, nous avons utilisé un ensemble approprié de k-points pour calculer l'énergie totale. Nous calculons la constante de réseau d'équilibre et la compressibilité est son dérivée en ajustant l'énergie totale en fonction du volume à l'équation de Murnaghan [149]. Les fonctions de base intégrées standard ont été appliquées avec les configurations de valence de (Ba : [Xe] 6

s^2), (Dy : [Xe] 4 f^8) [150] et (O : 1 $s^2s^2p^4$). Les fonctions de base ont été étendues sous la forme de combinaisons de fonctions harmoniques sphériques dans des sphères non chevauchantes autour des sites atomiques (sphères MT) et dans des séries de Fourier dans la région interstitielle. Les fonctions d'onde de valence, à l'intérieur des sphères, sont étendues jusqu'à $l_{\max} = 10$. L'intégration réciproque de l'espace est réalisée avec un maillage de (6 * 4 * 6), donnant lieu à 200 K-points dans la zone irréductible de Brillouin, ce qui s'avère suffisant pour réaliser la convergence. Les fonctions d'onde dans la région interstitielle ont été étendues en ondes planes avec une coupure de $k_{\max} * R_{\text{MT}} = 8$. Les rayons muffin-tin (MT) de Ba, Dy et O ont été choisis pour être respectivement de 2,3, 2,02 et 1,79 Bohr. Pour la corrélation d'échange fonctionnelle, nous avons utilisé le LSDA [83] ainsi que la méthode DFT-D3 qui donne des résultats structuraux très proches de l'expérimental [151]. L'ordre magnétique est étudié en utilisant des supercellules 2x2x2 pour modéliser les configurations anti-féromagnétique (AFM).

3.4.3 Résultats et discussions

Propriétés structurelles

Pour déterminer les constantes structurelles telles que le paramètre du réseau, le module de compressibilité et son dérivée pour le composé orthorhombique BaDyO₃, nous avons choisi trois systèmes. Cubique (avec le groupe spatial Pm3m), tétragonale avec le groupe d'espace I4 / mcm et orthorhombique avec le groupe d'espace Ibmm, Pnma et Pbnm. Pour cela nous avons utilisé comme matériaux de référence BaTbO₃ [152][153]. Pour trouver la structure la plus stable, nous avons effectué l'optimisation structurelle en minimisant l'énergie totale par rapport aux paramètres cellulaires et la position atomique.

Suite aux résultats obtenus nous avons constaté que BaDyO₃ stable dans la structure orthorhombique avec le groupe spatial Pbnm à basse température (voir Figure3.25 et figure3.26).

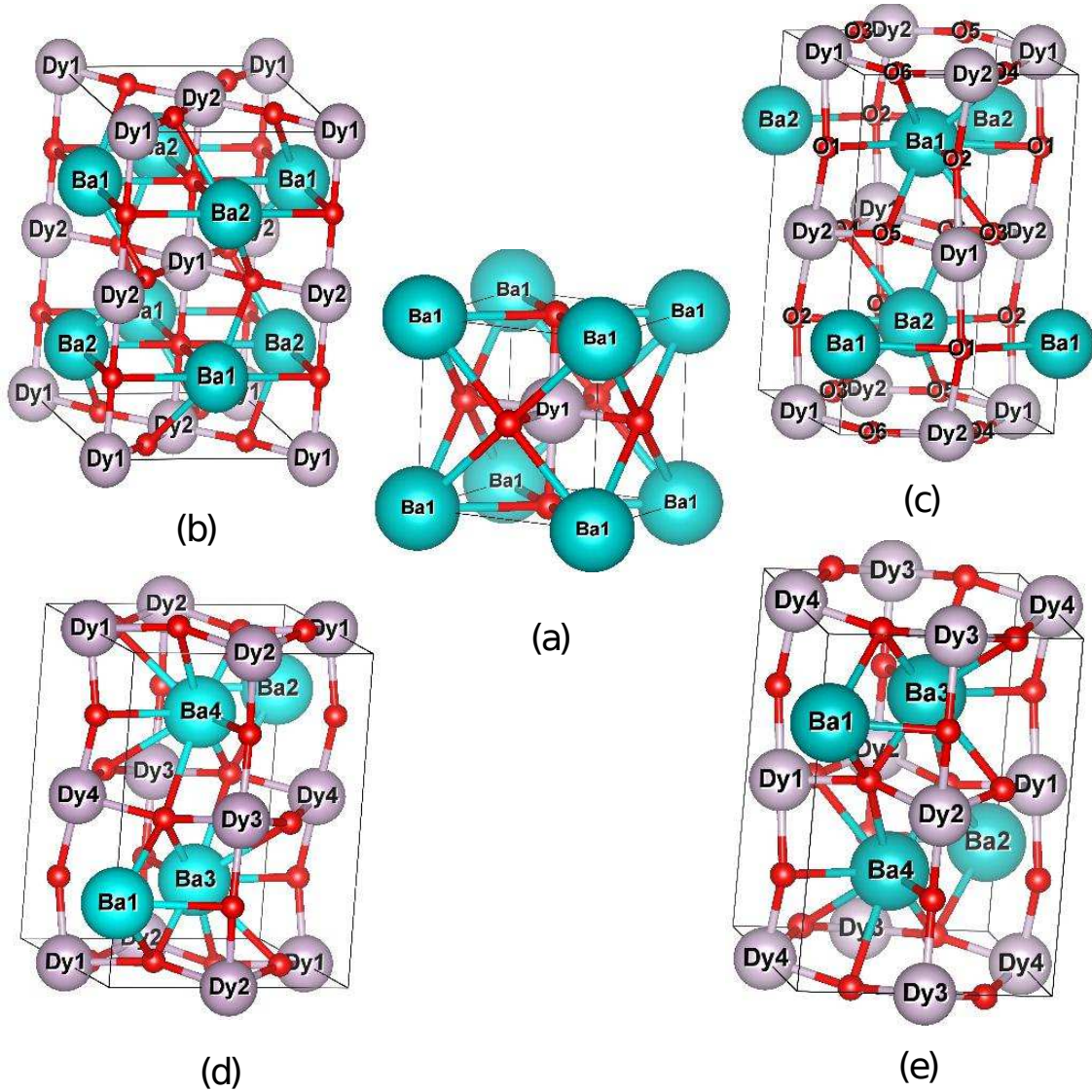
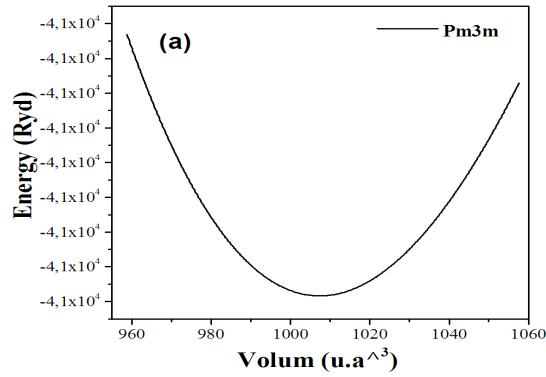


FIGURE 3.25 – Structure cristalline de BaDyO₃ (a) groupe d'espace cubique no.221 ($pm-3m$) (b) tetragonal, groupe d'espace no.140 ($I4 / mcm$) (c) orthorhombique, groupe d'espace no. 74 ($Ibmm$), (d) orthorhombique, groupe d'espace no. 74 ($Pbnm$), (e) orthorhombique, groupe d'espace no. 74 ($Pnma$).

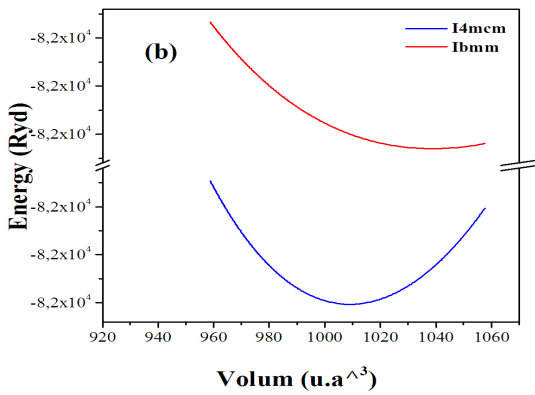
		BaDyO3	present travail
	Cubic (Pm3m)	a(Å)	4,2215
		E0	-41036,455658
		B	135.14
		B'	4,317
		V0	507,696
	Tetragonal (I4/mcm)	E0	-82072,870209
		B	137,664
		B'	4,623
		V0	1009,054
LSDA	Orthorombic (Ibmm)	E0	-82072,765106
		B	120,803
		B'	4,173
		V0	1039,554
	Orthorombic (pbnm)	E0	-164145,8222365
		B	134,339
		B'	4,387
		V0	2019,594
	Orthorombic (pnma)	$a(A^\circ)$	11,33
		$b(A^\circ)$	15,96
		$c(A^\circ)$	11,15
		E0	-164145,710633
		B	132,955
		B'	5,077
		V0	2015,123
indftd3	Orthorombic (pnma)	$a(A^\circ)$	11,39
		$b(A^\circ)$	16,01
		$c(A^\circ)$	11,20
		E0	-164147,040157
		B	141,222
		B'	3,295
		V0	2044,3871
		E_0A -AFM	-164147,051488
		E_0C -AFM	-164147,058975
	E_0G -AFM	-164147,068613	

TABLE 3.9 – Paramètres calculés du réseau d'équilibre : a [Å], b [Å], c [Å], module de masse B (GPa), dérivé de compressibilité (B^3) et le volume de la cellule [Å³] de BaDyO3 orthorhombique obtenu avec LSDA et approximations indftd3.

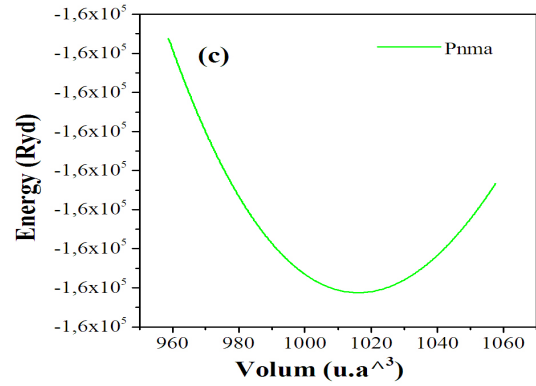


(a).png

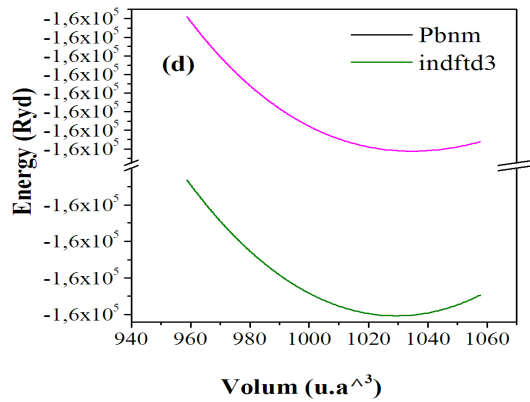
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURE 3.26 – La variation de l'énergie totale en fonction du volume de BaDyO3 ((a), (b), (c), (d)).

3.4.4 Stabilité magnétique

La stabilité magnétique de ce matériau BaDyO3 est étudiée en utilisant un calcul DFT pour définir la structure la plus favorable en respectant l'énergie totale du système. BaDyO3 cristallise en structure orthorhombique avec un groupe d'espace pbnm, afin d'explorer les ordres électroniques et magnétiques dans l'état fondamental, nous comparons l'énergie totale de BaDyO3 en phase magnétique différente par rapport à l'état non magnétique (NM) (paramagnétique). Les calculs sont faits pour le cas non polarisé en spin et ferromagnétique (FM), antiferromagnétique dans le plan empilé ferromagnétique dans la direction de c (AFM-C), antiferromagnétique dans trois directions (AFM-G) et plans antiferromagnétiques (a,b) ferromagnétiques empilés l'axe c (AFM-A) (figure3.27). L'étude des états magnétiques de ces matériaux nous oblige à augmenter le nombre d'atomes pour concevoir des structures massives qui nous permettent d'étudier la stabilité magnétique, Afin de déterminer la phase magnétique la plus stable dans ce matériau pérovskite BaDyO3, on a procédé une structure de 40 atomes (8 motifs BaDyO3) pour permettre de voir plusieurs configurations, pour cette raison on a fait une optimisation de l'énergie en fonction du volume de la structure étudié (figure3.28) pour chaque configuration magnétique possible qui existe afin de déterminer la stabilité magnétique pour état magnétique. Nous avons vérifié la stabilité magnétique à travers l'ajustement de l'équation d'état de Murnaghan (EOS) de l'énergie totale en fonction du volume.

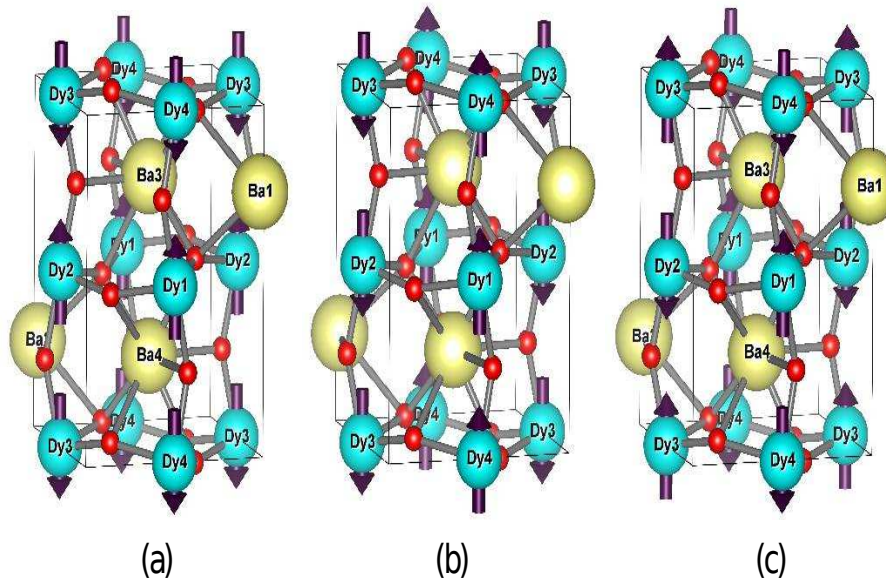


FIGURE 3.27 – La structure cristalline avec tous les moments magnétiques de Dy dans trois configurations antiferromagnétiques (b-d) en BaDyO3 orthorhombique : (a) AFM-A, (b) C-AFM et (c) G-AFM. Les flèches indiquent les orientations du moment magnétique sur l'atome Dy.

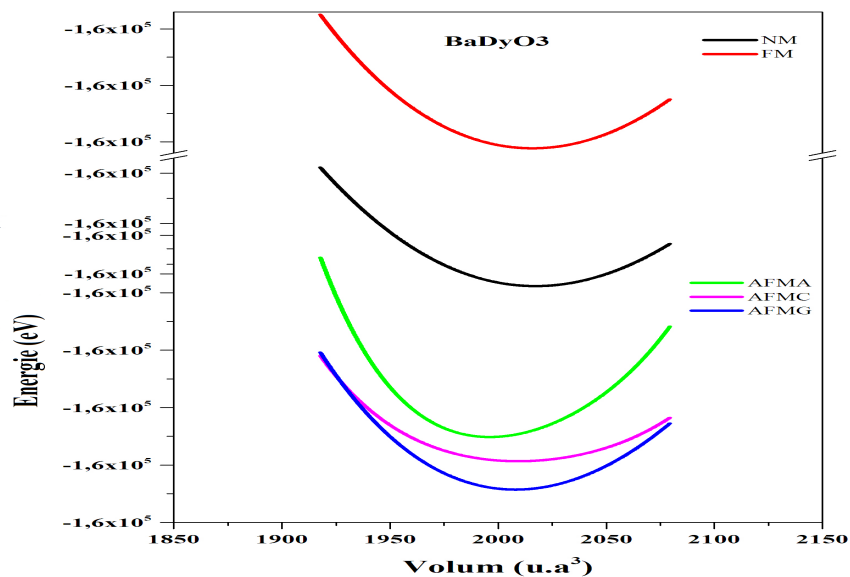


FIGURE 3.28 – La variation de l'énergie totale en fonction du volume de BaDyO3 (stabilité magnétique).

Les résultats obtenus sont listés dans le tableau 3.9 et illustrés sur la figure 3.28. On notera que l'énergie totale de la phase AFM-G est la plus faible, ce qui est cohérent avec les résultats théoriques obtenus pour BaTbO3 [153].

3.4.5 Structure de bande électronique et densité d'états

Nous avons calculé la structure de bande de matériau pérovskite BaDyO3 en phase orthorhombique le long des axes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin en utilisant les approches suivantes LSDA, LSDA+U et mBJ dans la phase G-AFM avec l'inclusion de différentes interactions de Coulomb U (U = 0, 2, 4, 6 et 8eV). Dans la phase antiferromagnétique la structure de bande relative au spin up sont identique à celle qui ont été obtenus pour le spin down. Seule la structure de bande pour un des spins sont représentées sur la figure 3.29.

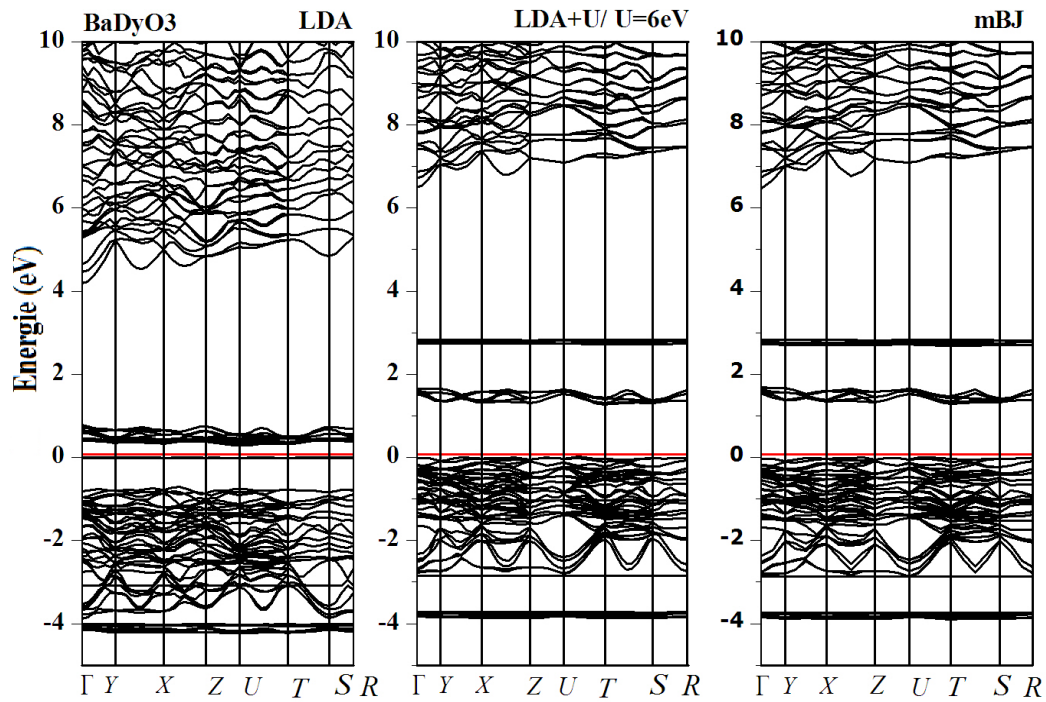


FIGURE 3.29 – Structures de bande de BaDyO3 dans approximation LSDA + U et mBJ

Le zéro d'énergie est choisi pour coïncider avec le niveau de Fermi. En utilisant le LSDA, nous montrons que la structure de bande de BaDyO3 (figure 3.29) a un comportement semi-conducteur à cause de la polarisation du niveau de Fermi dans les électrons de spin majoritaires et minoritaires. Cependant, le LSDA + U montre aussi un semi-conducteur. Le bas des bandes de conduction et le haut des bandes de valence se trouvent au point Γ de la zone de Brillouin, ce qui confirme que BaDyO3 a une bande interdite directe d'une valeur de 1,4 eV dans les électrons de spin minoritaires. Nous pouvons déduire de ces résultats que la corrélation de U Hubbard influence les positions des états

électroniques (Dy-4f).

Généralement, le LSDA + U donne une bande interdite plus large que LSDA. On peut voir sur les figures que l'écart d'énergie augmente en appliquant l'interaction de Coulomb $U = 2$ à $U = 6$ eV lorsque l'état de Dy 4f est localisé et on introduit l'approximation mBJ car elle donne un écart expérimental très proche [122], et parce que nous n'avons pas de résultats calculés sur ce matériel.

La densité totale des états pour BaDyO₃ dans le spin up et down obtenus en utilisant LSDA, LSDA + U et mBJ est montrée sur la figure 3.30, avec U étant 2,0, 4,0 et 6,0 eV.

La densité totale des états pour BaDyO₃ dans le spin up et down obtenus en utilisant LSDA, LSDA + U et mBJ est montrée sur la figure 3.31, avec U étant 2,0, 4,0 et 6,0 eV. La densité totale et partielle des états obtenus en utilisant les approximations LSDA + U ($U = 6$) et mBJ-LSDA est montrée sur la figure 3.31. Il ressort de la figure 3.31 que Ba 5p, 5d, 4f est profondément occupé à -3,0 eV et Ba 5d, 4f sont tous inoccupés au-dessus de 5.0 eV. On peut voir que la bande de valence proche du niveau EF est principalement apportée par O 2p. Les pics abrupts autour de -5,0 eV sont dus à l'hybridation de O 2p et Dy 4f, et le pic à 1,79 eV est dû à Dy 4f inoccupé. Les pics de -5 à 2,5 eV proviennent des états mixtes Dy 4f et O 2p non occupés. D'après la figure 3.30, on peut voir qu'avec l'augmentation de U, les états de Dy 4f s'écartent considérablement du niveau de Fermi, qui descendent légèrement. Ainsi, nous suggérons que l'interaction de Coulomb U de Dy dans BaDyO₃ devrait être choisie comme 6,0 eV. Jusqu'à présent, il y a très peu de travaux qui traitent l'orbitale f localisée en utilisant la méthode LSDA + U La valeur optimisée Hubbard U obtenue dans ce travail est choisie de telle sorte que l'écart calculé par l'approximation mBJ coïncide avec celui obtenu par le LSDA + U (voir figure 3.31).

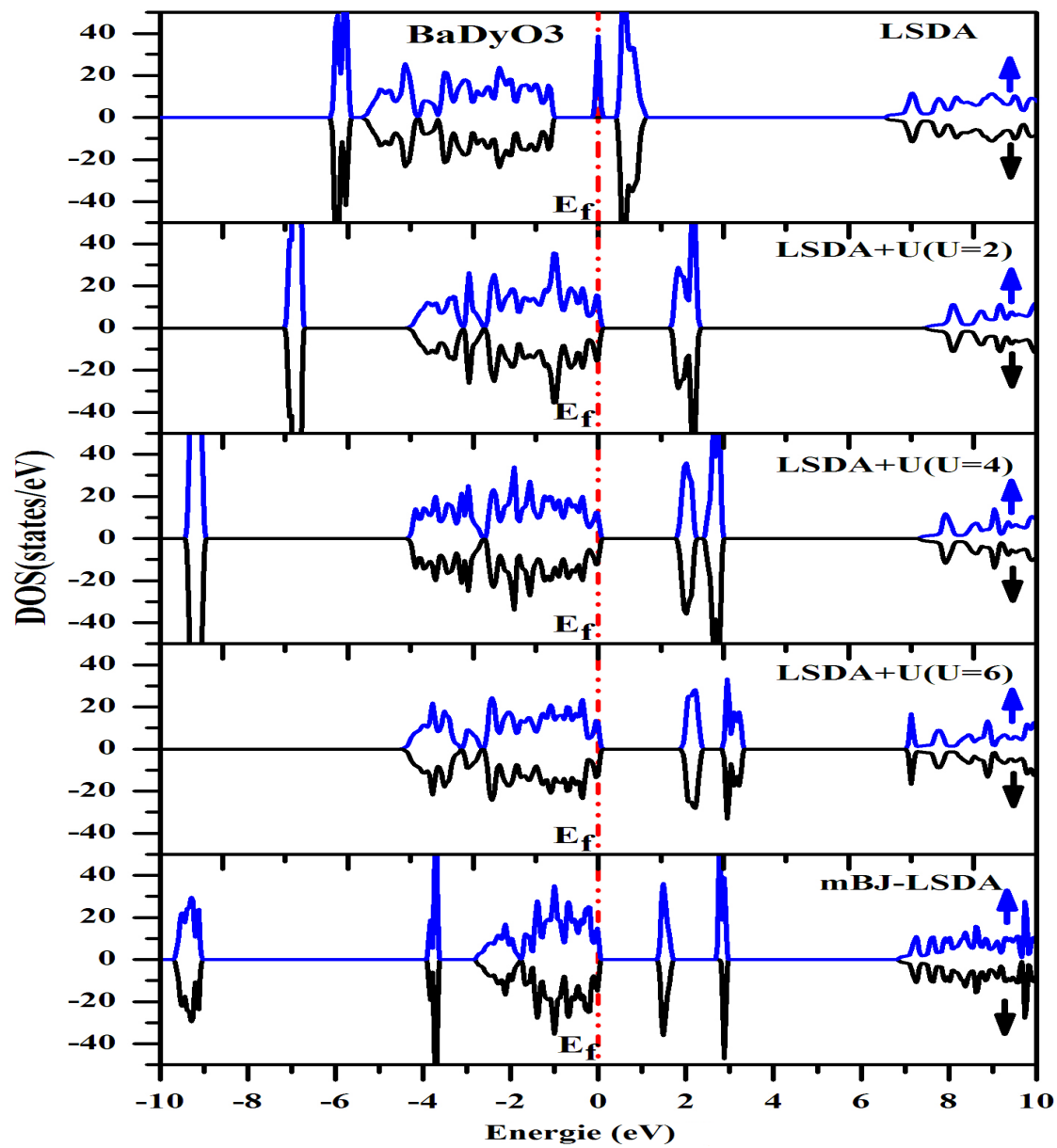


FIGURE 3.30 – Densité totale des états de BaDyO3 à l’aide de l’approximation LSDA, LSDA + U et mBJ.

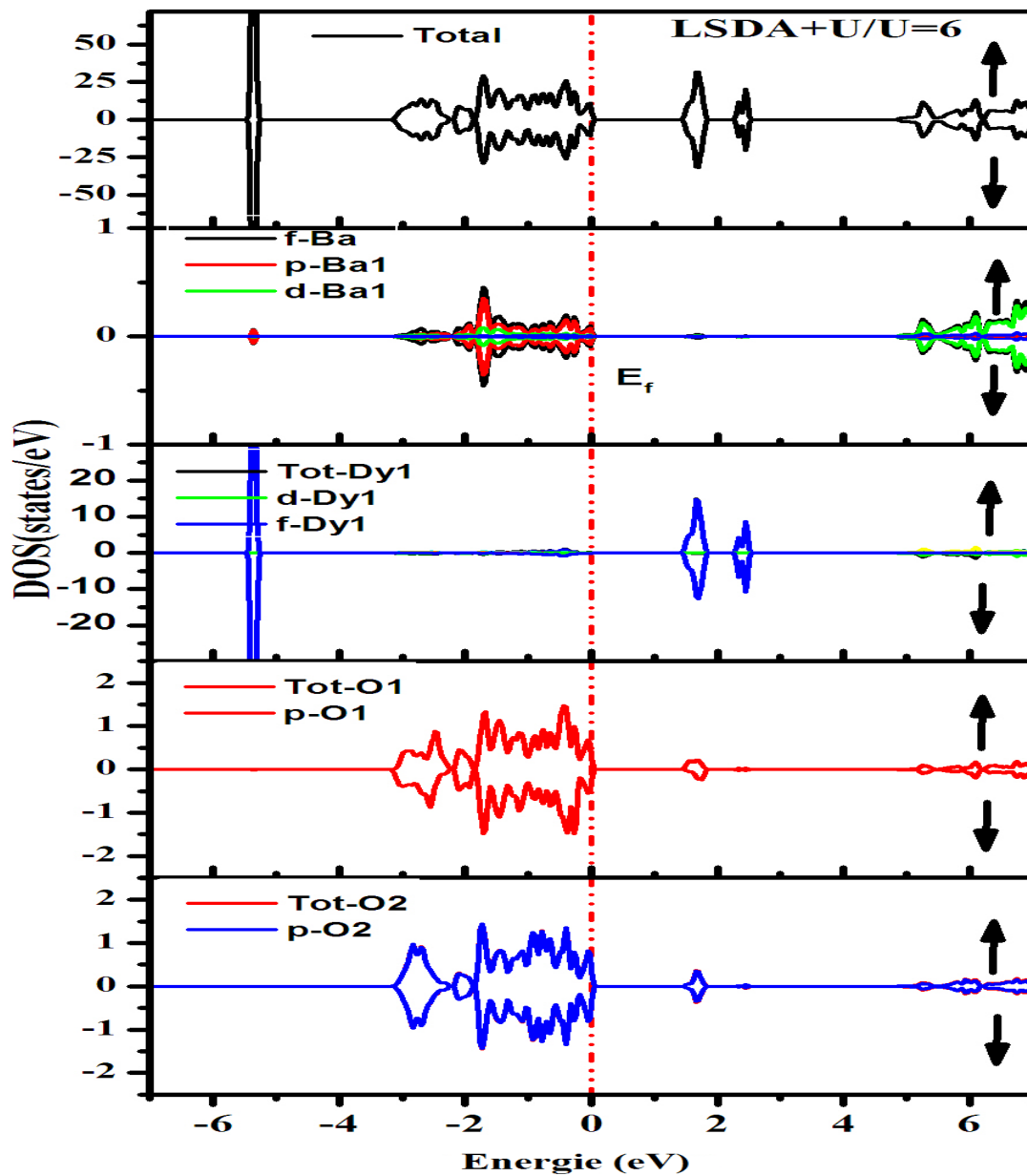


FIGURE 3.31 – Densités totales et partielles des états de BaDyO3 dans l’approximation LSDA + U.

3.4.6 Propriétés magnétiques

Nous avons étudié dans cette partie de ce travail ; les propriétés magnétiques de BaDyO3 en phases orthorhombiques. L'état magnétique stable est évalué en calculant l'énergie totale de l'état fondamental par rapport au volume par unité de cellule pour les états ferromagnétiques, paramagnétiques et anti-ferromagnétiques A, C et G. L'énergie fondamentale calculée par unité de cellule est présentée dans le tableau 3.9.

Il ressort du tableau que l'état magnétique stable du composé est de type G antiferromagnétique pour lequel l'énergie de l'état fondamental de BaDyO3 est inférieure par rapport à l'énergie paramagnétique et les états ferromagnétiques. Pour trouver l'effet de spin sur ce matériau, nous avons examiné en particulier le moment magnétique dans tous les atomes qui ont formé notre composé en utilisant les approximations LSDA, LSDA + U et mBJ. Les résultats sont repris dans le tableau 3.10.

	LSDA	LSDA+U	mBJ
Eg(eV)	0.35	1.37	1.47
μ_{Dy}	5.235	5.436	5,229

TABLE 3.10 – Moments magnétiques calculés pour plusieurs sites du BaDyO3 orthorhombique avec : LSDA, LSDA + U et l'approximations mBJ.

Le moment magnétique total qui inclut la contribution de la région interstitielle provient des ions Dy^{4+} ($Cs3Dyf7 : Dy^{4+}$) avec une petite contribution des sites O dans les deux approximations. Pour les calculs LSDA + U, le moment magnétique total du composé est de $5,537 \mu B$. Il y a deux échanges possibles, l'un est le double échange et l'autre est le super échange [154]. Généralement, le double échange est ferromagnétique et le super échange est anti-ferromagnétique. Nous supposons donc que le mécanisme d'échange double est responsable de l'état antiferromagnétisme observé dans la perovskite orthorhombique BaDyO3.

3.4.7 Propriétés optiques

L'étude des propriétés optiques de ce matériau fournit des informations utiles concernant leur application dans les dispositifs optoélectroniques. Comme BaDyO₃ possède une bande semi-conductrice de petite taille, il est donc prédit qu'il s'agira d'un composé efficace pour les dispositifs optoélectroniques.

La figure 3.32 montre les courbes calculées de la fonction diélectrique complexe (parties réelle et imaginaire), coefficient d'absorption, réflectivité, fonction de perte d'énergie, indice de réfraction, coefficient d'extinction et la conductivité optique (Figure 3.33, Figure 3.34), les résultats sont obtenus par l'approche LSDA + U à U = 4 eV en utilisant le paquet OPTIC [155] implanté dans WIEN2K dans la gamme de 0-40 eV.

Toutes les trois directions de polarisation ($E \parallel x$, y et z) sont considérées, les fonctions diélectriques sont utilisées comme outil d'investigation pour le calcul des différentes propriétés optiques d'un matériau.

Sur la figure 3.32, la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ est tracée pour la structure cristalline orthorhombiques, de telle sorte, on peut voir qu'il y a une anisotropie négligeable.

La polarisabilité électronique d'un matériau peut être déterminé à partir de la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ figure 3.32. La constante diélectrique statique $\epsilon_1(\omega)$ selon les trois directions cristallographiques est de 5.2 pour $E \parallel x$, 5.6 pour $E \parallel y$ et 6.0 pour $E \parallel z$ respectivement. Il y a trois pics qui correspondent à différentes transitions optiques, le premier pic est observé à 1,6 eV, le second à 8,04 eV et le troisième à 17,07 eV.

La partie réelle de la fonction diélectrique devient négative pour les énergies supérieures à 20 eV, ce qui signifie que le composé présente un comportement métallique.

La partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ est représentée sur la figure 3.32, les points de décalage dans tous les axes optiques sont observés à 1,37 eV, ce qui correspond à l'entrefer optique du composé. Une large gamme de régions d'absorption est observée avec deux pics principaux, le premier pic est obtenu à 3,41 eV pour tous les axes tandis que le second est à 7,04 eV. Comme le matériau a une bande passante large et directe, il pourrait être un candidat efficace pour des applications optoélectroniques visibles.

La valeur moyenne de la constante diélectrique de fréquence zéro $\epsilon_1(0)$ est de 5,6. Cependant, il n'y a pas de constante diélectrique à fréquence zéro polarisée expérimentale disponible pour la comparaison. Ces résultats indiquent clairement une anisotropie dans les propriétés optiques de BaDyO₃ orthorhombique. A partir de la limite de fréquence zéro, ils commencent à augmenter et atteignent la valeur maximale de 9,42 à 1,76 eV pour $E \parallel x$, 8,53 à 1,86 eV pour $E \parallel y$ et 7,44 à 2,00 eV pour $E \parallel z$ respectivement.

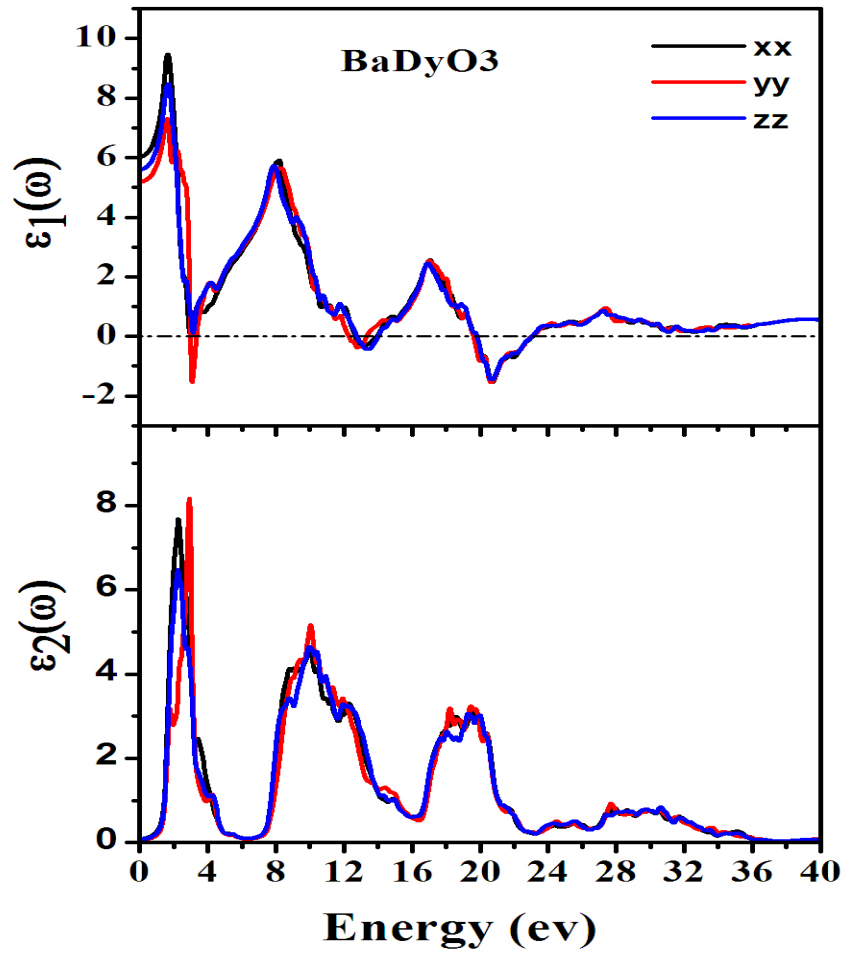


FIGURE 3.32 – La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique pour BaDyO3.

La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ (figure 3.32) donne des informations sur le comportement d'absorption de BaDyO3. L'énergie de seuil de la fonction diélectrique est 1,37 eV qui est en bon accord avec l'écart fondamental. L'écart optique obtenu prouve une fois de plus que LDA + U peut fournir une bande interdite précise pour les semi-conducteurs magnétiques. La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ (figure 3.32) indique que BaDyO3 est anisotrope et ses valeurs de pic d'absorption maximales sont respectivement d'environ 2,7, 2,89 et 2,43 eV pour $E \parallel x$, $E \parallel y$ et $E \parallel z$. D'après la figure 3.32, pour la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$, il est clair qu'il existe de forts pics d'absorption dans l'intervalle d'énergie de 1,5-22 eV, ces pics reflètent certaines transitions entre différentes orbitales. D'après la figure 3.32, on peut reconnaître que les pics autour de 3,5-4,5 eV sont principalement dus aux transitions des bandes de valence Dy-4f aux bandes de conduction O-2p.

L'indice de réfraction calculé $n(\omega)$ pour BaDyO3 dans la plage d'énergie 0-40 eV est représenté sur la figure 3.33. D'après cette figure 3.33, l'indice de réfraction statique $n(0)$ est de 2,46 pour $E \parallel x$, 2,28 pour $E \parallel y$, et 2,36 pour $E \parallel z$ respectivement. La valeur moyenne de $n(0)$ est égale à 2,37, 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.

Le coefficient de réflectivité $R(\omega)$ est calculé pour BaDyO3 est représenté sur la figure 3.33, les valeurs de réflectivité à fréquence zéro sont de 17,8% pour $E \parallel x$, 15,2% pour $E \parallel y$ et 16,4% pour $E \parallel z$ respectivement. Les valeurs de réflectivité maximales sont d'environ 53,7, 49,7 et 49,3% ce qui se produit à 22,2 eV pour $E \parallel x$, 22,4 eV pour $E \parallel y$ et $E \parallel z$ respectivement. Fait intéressant, la forte réflectivité maximale entre 15 et 23,3 eV provient des transitions interbandes.

La figure 3.34 représente le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ et coefficient d'extinction $k(\omega)$ pour BaDyO3. La fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ pour BaDyO3 est représentée sur la Figure 3.34, il est évident à partir de la figure que pour un photon ayant une énergie inférieure à la bande interdite d'un matériau, aucune perte d'énergie ne se produit, ce qui signifie qu'aucune dispersion ne se produit. On observe dans la gamme d'énergie 22-25eV et 30-35eV que la perte d'énergie est maximale, où il y a deux pics à 23,14 eV et 32,83 eV. Ces pics dans le spectre de perte d'énergie correspond à la résonance du plasma.

Le coefficient d'extinction $k(\omega)$ reflète l'absorption maximale dans le milieu à 1,50 eV pour $E \parallel x$, 3,60 eV pour $E \parallel y$ et 1,04 eV pour $E \parallel z$ respectivement.

La conductivité optique $\sigma(\omega)$ est représentée sur la figure 3.34, elle commence à 1,37

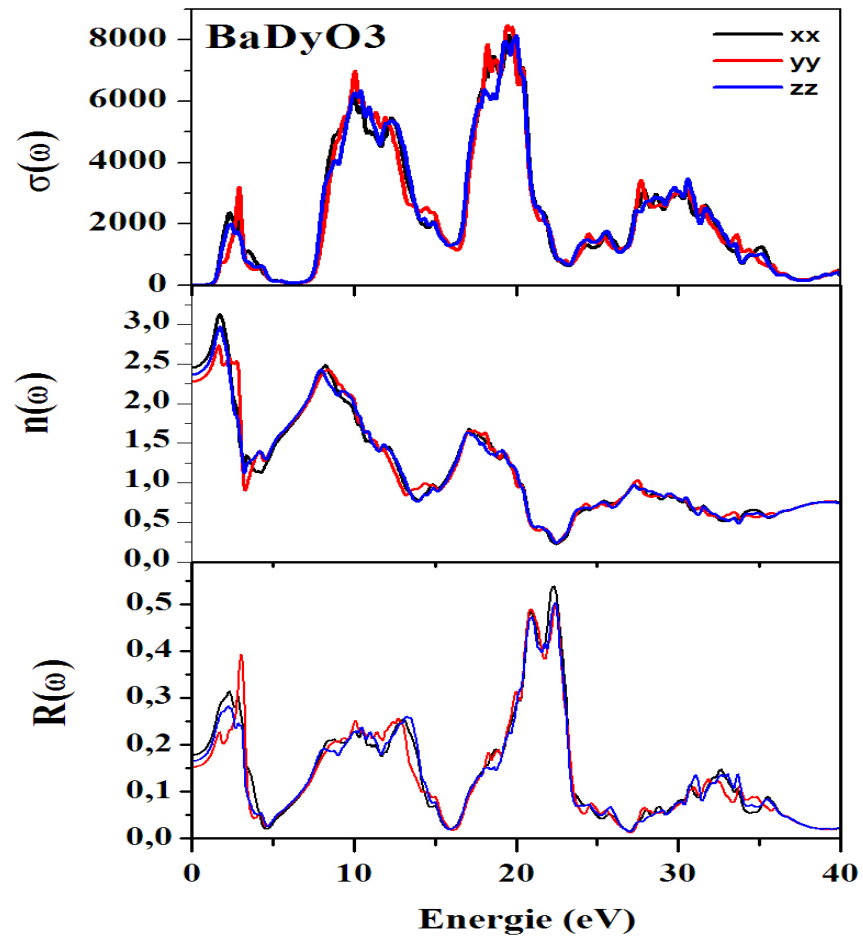


FIGURE 3.33 – Conductivité optique, indice de réfraction et réflectivité de BaDyO3

eV et présente des caractéristiques similaires à celles du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ de la figure 3.33.

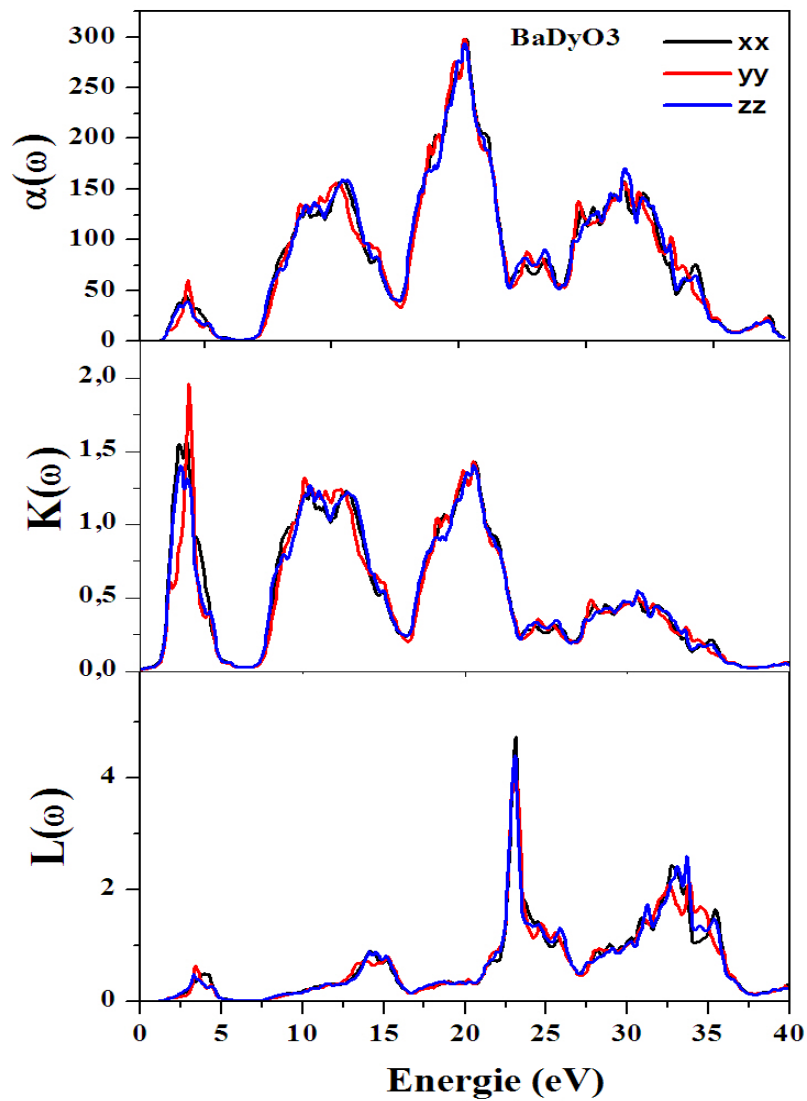


FIGURE 3.34 – Conductivité optique, indice de réfraction et réflectivité de BaDyO3

3.4.8 Conclusion

Les structures électroniques de BaDyO₃ ont été étudiées en utilisant les approximations LSDA, LSDA + U et mBJ. En calculant les énergies totales de NM, FM, A-AFM, C-AFM et G-AFM pour BaDyO₃, on trouve que la phase magnétique du composé est G-AFM avec les constantes de réseau $a = 11.39\text{\AA}$, $b = 16.01\text{\AA}$ et $c = 11,20\text{\AA}$. L'inclusion de la correction Hubbard U de Dy donne des effets significatifs sur la densité électronique des états, la structure de bande d'énergie et le moment magnétique. La valeur optimisée de U dans BaDyO₃ est estimée à 6,0 eV à partir de notre calcul. La bande d'énergie de BaDyO₃ est directe avec un écart de 1,4 eV et les propriétés optiques montrent que le matériau est actif dans la région visible.

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était de présenter une étude théorique des propriétés structurales, électroniques, optiques, thermodynamiques, élastiques et magnétiques des pérovskites cubique orthorhombique de type ABO_3 ($A = \text{Ca, Sr, Ba}$; $B = \text{Th, Dy}$) en se basant sur la méthode FP-LAPW avec les trois approximations LDA, GGA et mBJ.

Nous avons d'abord porté notre attention sur les pérovskites cubique de type $A\text{ThO}_3$ ($A = \text{Ca, Sr, Ba}$), une étude détaillée de la structure électronique, thermodynamique, élastique et optique des pérovskites cubique de type $A\text{ThO}_3$ ($A = \text{Ca, Sr, Ba}$) qui sont en bon accord avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux.

Une première partie, des résultats sur des pérovskites cubique de type $A\text{ThO}_3$ ($A = \text{Ca, Sr, Ba}$), la structure électronique, thermodynamique, élastique et optique sont en accord avec d'autres résultats de travaux théoriques et expérimentaux. La constante de réseau calculée, la structure électronique et les propriétés optiques sont en bon accord avec les données disponibles. Une légère différence entre l'approximation LDA et GGA dans la plupart des parties de l'étude des propriétés a été remarquée, la différence est plus perceptible dans la densité d'état. De plus, nous donnons dans cette étude un certain nombre de premières prédictions, nous avons utilisé la fonctionnelle mBJ qui donne des intervalles plus grandes (gaps) proches des valeurs expérimentales, de sorte que les transitions optiques sont correctement visibles dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique. La bande interdite directe est large confirme que ces matériaux sont utiles pour les dispositifs optoélectroniques dans le spectre de la région UV.

Les propriétés mécaniques montrent aussi que ces composés présentent une phase cubique thermodynamiquement stable et ils sont de nature ductile. Il est prévu que cette étude fournira une première et meilleure compréhension des propriétés optoélectroniques, élastiques et thermiques de ces matériaux.

Une deuxième partie sur l'étude de la structure électronique, magnétique et optique des pérovskites orthorhombiques de type BaYO_3 ($Y = \text{Th, Dy}$), les structures électroniques de BaDyO_3 ont été étudiées en utilisant les méthodes LSDA, LSDA + U et mBJ, on a calculé les énergies totales des configurations NM, FM, A-AFM, C-AFM et G-AFM pour BaDyO_3 , on a trouvé que la phase magnétique du composé est G-AFM avec les paramètres de réseaux $a = 11.39 \text{ \AA}$, $b = 16.01 \text{ \AA}$ et $c = 11,20 \text{ \AA}$. Une correction avec Hubbard U de

Conclusion générale

Dy donne des effets significatifs sur la densité électronique des états, la structure de bande d'énergie et le moment magnétique, la valeur optimisée de U dans BaDyO_3 est estimée à 6,0 eV à partir de notre calcul, la bande d'énergie de BaDyO_3 se trouve être directe avec un écart de 1,4 eV, les propriétés optiques montrent que le matériau est actif dans la région visible.

D'autre part, on note que les paramètres de maille, les modules de compressibilités ont été calculés pour la première fois et sont considérés comme des résultats purement prédictifs, l'ensemble de ces travaux constitue une contribution à l'étude fondamentale des propriétés structurales, optoélectronique, magnétique thermodynamique et élastique de ces composées. Dans ce sens, nous envisagerons d'étudier plus profondément les alliages de ces composés pour comprendre les différents phénomènes rencontrés tels que le magnétisme, la ferroélectricité, et les multiferroïques. Une première partie, des résultats sur des pérovskites cubique de type AThO_3 ($A = \text{Ca, Sr, Ba}$), la structure électronique, thermodynamique, élastique et optique sont en accord avec d'autres résultats de travaux théoriques et expérimentaux. La constante de réseau calculée, la structure électronique et les propriétés optiques sont en bon accord avec les données disponibles.

Une légère différence entre l'approximation LDA et GGA dans la plupart des parties de l'étude des propriétés a été remarquée, la différence est plus perceptible dans la densité d'état. De plus, nous donnons dans cette étude un certain nombre de premières prédictions, nous avons utilisé la fonctionnelle mBJ qui donne des intervalles plus grandes (gaps) proches des valeurs expérimentales, de sorte que les transitions optiques sont correctement visibles dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique. La bande interdite directe est large confirme que ces matériaux sont utiles pour les dispositifs optoélectroniques dans le spectre de la région UV.

Les propriétés mécaniques montrent aussi que ces composés présentent une phase cubique thermodynamiquement stable et ils sont de nature ductile. Il est prévu que cette étude fournira une première et meilleure compréhension des propriétés optoélectroniques, élastiques et thermiques de ces matériaux.

Une deuxième partie sur l'étude de la structure électronique, magnétique et optique des pérovskites orthorhombiques de type BaYO_3 ($Y = \text{Th, Dy}$), les structures électroniques de BaDyO_3 ont été étudiées en utilisant les méthodes LSDA, LSDA + U et mBJ, on a calculé les énergies totales des configurations NM, FM, A-AFM, C-AFM et G-AFM pour BaDyO_3 , on a trouvé que la phase magnétique du composé est G-AFM avec les paramètres de réseaux $a = 11,39 \text{ \AA}$, $b = 16,01 \text{ \AA}$ et $c = 11,20 \text{ \AA}$. Une correction avec Hubbard U de Dy donne des effets significatifs sur la densité électronique des états, la structure de bande d'énergie et le moment magnétique, la valeur optimisée de U dans BaDyO_3 est estimée à 6,0 eV à partir de notre calcul, la bande d'énergie de BaDyO_3 se trouve être directe avec un écart de 1,4 eV, les propriétés optiques montrent que le matériau est actif dans la région visible.

D'autre part, on note que les paramètres de maille, les modules de compressibilités ont été calculés pour la première fois et sont considérés comme des résultats purement

Conclusion générale

prédictifs, l'ensemble de ces travaux constitue une contribution à l'étude fondamentale des propriétés structurales, optoélectronique, magnétique thermodynamique et élastique de ces composées. Dans ce sens, nous envisagerons d'étudier plus profondément les alliages de ces composés pour comprendre les différents phénomènes rencontrés tels que le magnétisme, la ferroélectricité, et le multiferroïques.

Bibliographie

- [1] R. L. Moreira and A. Dias. Comment on Prediction of lattice constant in cubic perovskites, *J. Phys. Chem. Solids* 68. 16 R (2007),
- [2] L.Q. Jiang., J.K. Guo., H.B. Liu., M. Zhu., X. Zhou., P. Wu., C.H. Li., Prediction of lattice constant in cubic perovskites.' *J Phys. Chem. Solids* 67. 1-1(2006).
- [3] R. Ramesh and N. A. Spakiin, ilMultifenoicrs progress and prospect in thin films," *Nature Mater.* 6. 2-9 (2007).
- [4] ,J. F. Scott, "Nanoferroelectrics : statics and dynamics.' *J. Phys. : Condens. Matter* J8, 11361-86 (2006).
- [5] A, A. Bokov and I. G. Ye, "Recent progress in relaxor ferroelectric with perovskite structure" *J. Mater. Sci.* 41. 31-52 (2006).
- [6] R. M, Ormerod, "Solid oxide fuel cell*,' *Chem. Sov. Rev.* 32, 17 (2093).
- [7] Y. H. Huang. R. I. Dass, Z. L. Xing, and J. B- Goodenough, Double perovskites as anode Materials for solid oxide fuel cells. *Science* 312, 254- 7 (2006),
- [8] A. Gupta, B. W. Hussey, and T. M, Shaw, Epitaxial growth of thin film of SrTi1-xRuxO3-d by pulsed laser deposition," *Mater. Res. Bull.* 31. 1463 (1996),
- [9] W. Eerenstein, N. D. Mathur. and J. F. Scott. "Multiferroic and magnetoelectric materials," *Nature-London* 442, 759 - 765 (2006).
- [10] A.S. Verma., A. Kumar., S.R. Bhardwaj., *Phys. Status Solidi B* 245 (2008) 1520.
- [11] Schwarz K, Blaha P. Solid state calculations using WIEN2k. *Computational Materials Science* 2003 ; 28 : 259-273.
- [12] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
- [13] M, r. Yin and M, L, Cohen, 'Theory of lattice-dynamical properties of solids : Application to Si and Ge." *Phys. Rev. B* 51, 13987. (1982),
- [14] J. Neugebauer and M Scheffler, "Adsorbate-substrate and adsorbate-adsorbate interactions of Na and K adlayers on Al (111)," *Phys. Rev, R* 46, 16067(1992).
- [15] A, Bengtson. K, Persson. and D. Morgan, "Ab initio study of the composition dependence of the pressure-induced spin crossover in perovskite (Mg1-xFex)Si03" *Earth Planet. Sci. Lett.* 265. 535-545 (2008).

- [16] Blaha P, Schwarz K, Kvasnicka G D and Luitz J 2001 WIEN2kAn Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria) ISBN.
- [17] R. Mishra., M. Ali(Basu)., S.R. Bharadwaj., A.S. Kerkar., D. Das., S.R. Dharwadkar., J.AlloysCompd. 290 (1999) 97.
- [18] . Krishnan., K. Nagarajan., P.R.V. Rao., J. Nucl. Mater.99 (2001) 28.
- [19] S.R. Bharadwaj., R. Mishra., M. Ali(Basu)., D. Das., A.S. Kerkar., S.R. Dharwadkar., J. Nucl.Mater. 275 (1999) 2001.
- [20] R.D. Purohit., A.K. Tyagi., M.D. Mathews., S. Saha., J. Nucl. Mater.280 (2000) 51.
- [21] I. Mary-Szabo., Publ. Univ. Tech. Sci. Budapest, 1, 1947, 30.
- [22] R. Subasri., C. Mallika., T. Mathews., V.S. Sastry., O.M.Sreedharan., J. Nucl. Mater.312 (2003) 249.
- [23] M. Ali (Basu)., R. Mishra., S.R. Bharadwaj., A.S. Kerkar.,S.D. Dharwadkar., D. Das., J. Nucl. Mater.299 (2003)165.
- [24] R. Prasad., S. Dash., S.C. Parida., Z. Singh., V. Venugopal.,J. Nucl. Mater.312 (2003) 1.
- [25] J. M D. Coey, M. Viret, and S. V. Molnaacuter, "Mixed-valence manganites," Advances in Physics -18. 107 (1999).
- [26] S. Moskvina., A.A. Makhnev., L.V. Nomerovannaya., N.N. Loshkareva., A.M.Balbashov., Phys. Rev. B 82 (2010) 035106.
- [27] Alexander I.Lebedev.,Journal of Alloys and Compounds 580, 487 (2013).
- [28] Site web : fr.wikipedia.org/wiki/Gustav-Rose.
- [29] F.C. Hawthorne et R.B. Ferguson, The Canadian Mineralogist, 15, 36 (1977).
- [30] M.Sahnoun, M. Zbiri, C. Daul, R. Khenata, H. Baltache, ad M. Driz."Full potential colculation of structural electronic end optical properties of KMgF3," 91, 85-191 (2005)
- [31] P, Berastegui, S. Huli, and S-G Eriksson, "A low-Lemperature structural phase transition m CsPbF3/' J. Phys. : Condens. Mntter 13. 5077-5088 (2001).
- [32] J. M Léger, A. M. Redon. C. Andiaud, and F. Pelle. 'Isotropic impression of tlie linear-chain perovskite-type CsCdBr3 up to 20 CPa," Phys. Rev. 8 41, 9276-9282 (1990).
- [33] O. Muller and R. Roy, "The Major Teruary Structural Families," Springer, NewYork-Heidelberg-Berlin. 1974.
- [34] Site web : http://www.utc.fr/tthomass/Themes/Unites/unites/infos/durete/La_durete.pdf
- [35] Site web : fr.wikipedia.org/wiki/Victor_Goldschmidt
- [36] B. Ilschner et Ch. Janot, Matériaux émergents, 19,118 (2001).

- [37] C. Lecat-Tillier et al. *Européen Polymer Journal*, 5, 437 (1980).
- [38] A. Waintal et al. *Solides State Communications*, 3, 125 (1966).
- [39] R. Von Der et al. *solides State Communications*, 3, 151 (1979).
- [40] B. Lorenz, Y. Q. Wang, Y. Y. Sun, and C. W. Chu, *Phys. Rev. B* 70, 212 (2004).
- [41] S. C. Miller and W. F. Love, *Tables of Irreducible Representations of Space Groups*, (1967).
- [42] J.C. Peuzin, *Solid State Communications*, 5, 761 (1967).
- [43] J.P. Sénateur et al. *Matériaux Research Bulletin*, 5, 603 (1974).
- [44] J. P. Charvillat et al. *Le Journal de physique et le radium*, 465, 2373 (1974).
- [45] J.M. Haussonne, *Céramiques pour l'Electronique et l'Electrotechnique*, 272, 114 (2002).
- [46] J.B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb, R. Gross, *Phys. Rev. B* 68, 13 (2003).
- [47] K. S. Song, H. Xing-Cui, S-D. Kim, S-K. Kang, *Catal. Today*. 47, 155 (1999).
- [48] P. Durán, J. Tartaj, F. Capel, C. Moure, *J. Ceram. Soc.* 24, 2619 (2004).
- [49] M. Shelef, G. W. Graham, R. W. McCabe, *Catalytic Science Series* 2, 343 (2002).
- [50] K. Rida, A. Benabbas, F. Bouremmad, M. A. Peña, E. Sastre, A. Martinez-Arias. *Appl. Catal. A* 327, 173 (2007).
- [51] G. Bednorz and K. A. Muller, *Sr_{1-x}Ca_xTiO₃ : An XY quantum ferroelectric with transition to randomness,* *Phya. Rev. Lett.*52, 2289 (1984).
- [52] S. C. Abrahams, J. M. Reddy, aud J. L, Bernstein, 'Ferroelecirie lithium niobate. 3. Single crystal X-ray diffraction study *J. Chem. Phys. Solids* 27, 997 (1966).
- [53] B. T. Matthias, "Ferroelectricity in the ilmtmite structure," *Phys. Rev.* 75. 1771 (1949).
- [54] F. Cora and C. R. A. Catlow. "QM investigations on perovskite-structured transition métal oxides : bulk. surfaces and interfaces." *Faraday Discuss.* 114, 421 (1999).
- [55] N. A. Hill. "Why are there so few magnetic ferroelectrics?," *J. Phys. Chem.* 104. 6691 (2000).
- [56] J. S. Zhou, K. Matsubayasbi. Y. Uwatoko, C Q. Jin, J. G. Cheng, J.B.Goodenough, Q. Q. Liu. T. Katsura, A. Shaiskiy. and E.Ito "Critical behavior of the ferromagnetic perovskite BaRuO3." *Phys. Rev. Lett.* 15, 101(7) 077206.
- [57] E. Ascher, H, Rieder, H. Schmid, and H. Stossel, "Some Properties of Ferromagne-toelectric Nickel-Iodine Boracite, NiBOI." *J- Appl. Phys.* 37. 1404 (1966).
- [58] I.R. Shein., K.I. Shein., A.L. Ivanovskii.,*Journal of Nuclear Materials* 361 (2007) 69–77.

- [59] 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).
- [60] 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),
- [61] 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_xSySe_{1-y}," *Materials Science and Engineering B* 100, 163- 171 (2003).
- [62] S. Kumar, T. K. Maurya, and S. Auluck, "Electronic and optical properties of ordered Be_xZn_{1-x}Se alloys by the FPLAPW method." *J. Phys Condens Matter* 20, 075205 (2008).
- [63] H. Bali, and B. Raveau, *Mat. Chem. and Phys.*, 8, 469 (1983).
- [64]] G. Demazeau, *J. Développements Technologiques et Scientifiques*, 12, 933 (2009).
- [65] M. Ghedira, J. Marcus, J. Mercier, and C. Schlenker, *J. Chim. Sol.* 47, 113 (1983).
- [66]] S. Gariglio et J.M. Triscone, *Compte Rendu Physique*, 59, 1 (2011).
- [67] P. Guillaume et al. *Comptes Rendus Chimie*, 12, 731 (2009).
- [68] Chun-lian Hu et al. *Solide State Communications*, 149, 334 (2009).
- [69] S. Nirpendra, J. R. Yul, *Journal of the Korean Physical Society*, 53, 806 (2008).
- [70] J.P. Monthéard et al. *European Polymer Journal*, 12, 1158M, (1988).
- [71] Site web :www.newtonphysics.on.ca/info/author.htm.
- [72] Ph. Courty, H. Ajot, Ch. Marcilly, and B. Delmon, *Powder Technology*, 7, 21 (1973).
- [73] J. G. Mc Carty and H. Wise, *Catal. Today* 8, 231 (1990).
- [74] A. Kunioka and Y. Sakai, *Solid-State Electronics*, 8, 961 (1965).
- [75] N. Q. Minh, *Ceramic fuel cells*, *J. Am. Ceram. Soc.* 76, 563 (1993)
- [76] A. Reller, T. Williams, *Chemistry in Britain*, 25, 1227 (1989).
- [77] R. Dreizler, in *Relativistic Density Functional Theory*, edited by S. Fiolhais, F. Nogueira and M. Marques Springer-Verlag, Berlin (2003).
- [78] R. Parr and W. Yang, in *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* Oxford University Press, New York (1989).
- [79] W. Kohn, in *Electronic Structure of Matter : Wave Functions and Density Functionals* Nobel Lecture *Rev. Mod. Phys.* 71, 1253 (1999).
- [80] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927).
- [81] D. R. Hartree, *proc. Combridge Philos. Soc.* 24, 89 (1928).
- [82] V.A.Fock, *Z.Phys*, 15 126, (1930).

- [83] W. Kohn L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [84] W.Khon, phys.Rev.A, 34, 737, (1986).
- [85] W.E.Pickett, "pseudo-potential methods in condensed matter applications", North-Holland-Amsterdam 1989.
- [86] Perdew J P. Wang Y (1992) Phys Rev B 1992 ; 45 : 13244.
- [87] .J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [88] .J. P. Perdew, S. Burk and M.Ernzerhof, Phys. Rev. Let. 77, 3865 (1996).
- [89] . J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C.Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
- [90] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33, 8800 (1986).
- [91] .J. P. Perdew in 'Electronic Structure of Solids', Academie Verlag, Berlin, 11(1991).
- [92] J. Hubbard. Proc. Roy. Soc. London A, 276, 238 (1963).
- [93] O.L. Anderson, J. Phys. Chem. Solids 24, 909(1963).
- [94] Anisimov V, Gunnarsson O. Density-functional calculation of effective Coulomb interactions in metals. Physical Review B 1991 ; 43 : 7570.
- [95] E.H. Lieb, F. Y. Wu, Phys.Rev. Lett. 20, 1445 (1968).
- [96] D.Singh and L. Nordstrom, planes waves, pseudopotentiels and the LAPW method, second edition, Springer (2006).Faleev
- [97] V.Antonov, B.HarBeckmon et A. Yarekon, Electronic structure and magneto-Optical Properties of Solids.Kluwer Academic Publishers (2004).
- [98] Becke A D and Johnson E R, J. Chem. Phys. 124(2006) 221101.
- [99] Tran F and Blaha P, Phys. Rev. Lett. 102(2009) 226401.
- [100] Tran F, Blaha P and Schwars K, J. Phy. Condens. Matter 19(2007) 196208.
- [101] Paier 124 (2006); Paier 125 (2006)] Heyd J, Peralta J E, Scuseria G E and Martin R L, J. Chem. Phys. 123(2005) 174101.
- [102] Faleev (2004) ; Shishkin Phys Rev Lett (2007). Aulbur W G, Städele M, and Görling A, Phys. Rev. B 62(2000) 7121.
- [103] Slater J C, Phys. Rev. 81 (1951) 385.
- [104] Krukau A V, Scuseria G E, Perdew J P and Savin A, J. Chem. Phys, 129 (2008)124103 .
- [105] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [106] J. C. Slater, Advnces in Quantum Chemistry. 1, 35 (1964).
- [107] T. L. Loucks, The Augmented Plane Wave Method, Benjamin, New York (1967).
- [108] Andersen OK. Linear methods in band theory. Physical Review B 1975 ; 12 : 3060.

- [109] D. D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [110] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [111] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [112] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 34, 694 (1984).
- [113] J. Petru and L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 35, 62 (1985).
- [114] D. J. Shaughnessy, G.R. Evans and M.I. Drby, J. Phys. F 14, 1671(1987).
- [115] D. J. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [116] D. J. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [117] E. Sjösted, L. Nordstrom and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [118] . G. H. K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64,195134 (2001).
- [119] . D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).
- [120] T. Nakamura., Chem. Lett. (1974) 429.
- [121] Z. Wu., R.E. Cohen., Phys. Rev. B 73 (2006) 235116.
- [122] Camargo-Martínez J, Baquero R. The band gap problem : the accuracy of the Wien2k code confronted. arXiv preprint arXiv :1208.2057 2012.
- [123] S. Moskvina., A.A. Makhnev., L.V. Nomerovannaya., N.N. Loshkareva., A.M.Balbashov., Phys. Rev. B 82 (2010) 035106.
- [124] R. Mishra., M. Ali(Basu)., S.R. Bharadwaj., A.S. Kerkar., D. Das., S.R. Dharwadkar., J.AlloysCompd. 290 (1999) 97.
- [125] Y. Benaissa Cherif, M. Rouaighia, A. Zaoui, A. Boukourt, Acta Phys. Pol. A 131(2017) 406.
- [126] KilnerJA., Brook R.,Solid State Ionics 1982 ; 6 : 237-52.
- [127] Goldschmidt VM.,I. Mat. KI. 8. Oslo :skriber Norske Videnskaps-Akad ; 1926.
- [128] G. Murtaza., I. Ahmad., B. Amin., A. Afaq., M. Maqbool., J. Maqssod., I. Khan., M. Zahid., Opt. Mater. 33 (2011) 553.
- [129] M. Maqbool., I. Ahmad., H.H. Richardson., M.E. Kordesch., Appl. Phys. Lett. 91.
- [130] B. Amin., I. Ahmad., M. Maqbool., J. Lightwave Technol. 28 (2010) 223.
- [131] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, Book.
- [132] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnika, J. Luitz, WIEN2k, Technical Universität Wien, Austria2001.
- [133] S. Yip, J. Li, M. Tang, J. Wang, Mater. Sci. Eng. A 317, 236 (2001).
- [134] G.V. Sin'ko, A. Smimov, J. Phys. Cond. Matt. 14, 6989 (2002).
- [135] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht,J. Harris, P.C. Schmidt, Intermetallics 11, 23 (2003).

- [136] P. Debye, *Annalen Der Physik* 39, 789 (1912).
- [137] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon, *Ann. Rev. Mater. Res.* 31, 1 (2001).
- [138] S.F. Pugh, *Phil. Mag.* 45, 833 (1954).
- [139] R. Roy, D.K. Agrawal, H.A. McKinstry, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 19, 59 (1989).
- [140] R. Subasri., C. Mallika., T. Mathews., V.S. Sastry., O.M.Sreedharan., *J. Nucl. Mater.* 312 (2003) 249.
- [141] R. Uvic., *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 3326.
- [142] Z. Ali., I. Ahmad., Ali H. Reshak., *Physica B* 410 (2013) 217–221.
- [143] K. Schwarz., P. Blaha., G.K.H. Madsen., *Comp. Phys. Commun.* 147 (2002) 71.
- [144] Li H, Zhang G, Zheng Y et al. Ab initio study on mechanical-bending-induced ferroelectric phase transition in ultrathin perovskite nanobelts. *Acta Materialia* 2014; 76 : 472-481.
- [145] Fred S. Hichernell. In. *IEEE* 2005.
- [146] Xing Z, Wang H, Xu B et al. Structural integrity and ferroelectric–piezoelectric properties of PbTiO₃ coating prepared via supersonic plasma spraying. *Materials & Design* 2014; 62 : 57-63.
- [147] Deka B, Ravi S, Perumal A, Pamu D. Ferromagnetism and ferroelectricity in Fe doped BaTiO₃. *Physica B : Condensed Matter* 2014; 448 : 204-206.
- [148] Zhu D, Cao P, Liu W et al. Ferromagnetism and high magnetic moments induced by Ba substitution for Ca in charge ordered Nd_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃. *Materials Letters* 2007; 61 : 617-620.
- [149] Murnaghan F. The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 1944; 30 : 244-247.
- [150] Froelich, H.C., U.S. Patent 2,392,814, 1946.
- [151] Rimme S, Antony J, Ehrlich S, Krieg H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of chemical physics* 2010; 132 : 154104.
- [152] Ma C, Ye L, Yang Z. Electronic structures of perovskite BaTbO₃ studied by the LSDA+ U method. *Journal of Physics : Condensed Matter* 2005; 17 : 7963.
- [153] Ali Z, Ahmad I, Asadabadi SJ. Comparison of band profiles and magnetic properties of the different phases of BaTbO₃. *Computational Materials Science* 2013; 67 : 151-155.
- [154] Blundell S, Thouless D. *Magnetism in condensed matter*. Oxford university press New York 2001.
- [155] Ambrosch-Draxl, J. A. Majewski, P. Vogl and G. Leising, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 9665

Special Issue of the 6th International Congress & Exhibition (APMAS2016), Maslak, Istanbul, Turkey, June 1–3, 2016

Optoelectronic, Elastic and Thermal Properties of Cubic Perovskite-Type SrThO₃

Y. BENAÏSSA CHERIF^{a,*}, M. ROUAÏGHIA^a, A. ZAOUÏ^b AND A. BOUKORTT^a

^aElaboration Characterization Physico Mechanics of Materials and Metalurgical Laboratory (ECP3M), Faculty of Sciences and Technology Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem University, 27000, Algeria

^bLaboratoire de Physique Computationnelle des Matériaux, Université Djillali Liabés de Sidi Bel-Abbès, Sidi Bel-Abbès 22000, Algeria

The electronic structure, elastic, thermal and optical properties of the cubic strontium thorate SrThO₃ are calculated using the full-potential linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) based on the density functional theory with generalized gradient approximations GGA and local density approximation LDA. The modified Becke-Johnson potential (mBJ) is applied in electronic structure for calculating the energy gap. The obtained results are the Young modulus, shear modulus, the Poisson ratio, isotropic shear modulus, longitudinal, transverse and average sound velocities, the Zener anisotropy factor, the Kleinman parameter and the Debye temperature of the systems. All results are discussed and compared with the available experimental data.

DOI: [10.12693/APhysPolA.131.406](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.131.406)

PACS/topics: 78.20.Ci, 65.40.-b, 65.40.-b

1. Introduction

Broadly speaking, perovskites are important materials for optoelectronics field, where many studies of their physical properties are part of scientific research today. They reveal much more important properties from theoretical and experimental point of view, such as ferroelectricity, superconductivity, optical and magnetic properties [1, 2].

The first synthesis of SrThO₃ by conventional solid route was reported in 1947 by Marie-Szabo [3]. Recently, Subasri et al. [4] have noted the limited thorium oxide solubility in SrO and that the formation of the pure ternary phase is not achieved. On the other hand, the samples of SrThO₃ are prepared correctly by a sol-gel technique followed by the combustion of gel [5, 6].

The properties of perovskites, such as strontium thorate SrThO₃, have attracted a lot of interest over the last decade [4–7]. The values of the Gibbs energy of SrThO₃ show that this compound is meta-stable with respect to its constituent oxides (SrO and thorium), and therefore it is difficult to eliminate the synthesis of strontium thorate. SrThO₃ is reported to be prepared by a conventional solid state route [8, 9], Purohit et al. [7] have studied the synthesis of nano-crystalline powders of SrThO₃ by a gel combustion route. To date we have the structural data [3–7]. The coefficients of linear thermal expansion [7] were also reported. Shein et al. have calculated the electronic and elastic properties of SrThO₃ in the cubic phase [10], using the FPLAPW method within GGA approximation. Though there is some experimental and theoretical work on the compound, however any detailed data concerning the optical properties of SrThO₃ is probably not available in literature.

In this work, we will contribute to the study of the structural, elastic, thermal, electronic and optical properties of SrThO₃ using the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method in the density-functional theory (DFT) framework within GGA, LDA and mBJ approximation using the WIEN2K code.

2. Computational method

The first-principles calculations are performed using the full-potential augmented plane wave (FP-LAPW) method as implemented in WIEN2K code [11]. The exchange-correlation potential was calculated within the local density approximation (LDA), developed by Ceperley and Alder and parameterized by Perdew and Zunger [12, 13], as well as the generalized gradient approximation (GGA) of Perdew, Burke and Ernzerhof [14]. We have used the Tran and Blaha modified Becke-Johnson potential [15, 16] (mBJ) for calculating the electronic properties of the material. The mBJ functional cannot be used for total energy calculations but yields improved band gaps in a wide variety of materials [15–17]. In this work, we have introduced 2300 plane waves in the structure of the the cubic perovskite SrThO₃. A satisfactory degree of convergence is achieved by considering a number of basic functions FP-LAPW $R_{MT}K_{max} = 7$, where R_{MT} is the average radius of the Muffin-Tin spheres and K_{max} is the maximum value of the wave vector $K = k + G$.

The elastic coefficients were determined from first-principles calculations by applying a set of given homogeneous deformations with a finite value and calculating the resulting stress with respect to optimizing the internal atomic degrees of freedom [18]. A cubic crystal has three independent elastic constants, namely C_{11} , C_{12} , and C_{44} . One strain pattern, with non-zero first and fourth components, gives stresses related to all three independent elastic coefficients for the cubic system. Three positive

*corresponding author; e-mail: youcher2003@yahoo.fr

and three negative amplitudes were used for each strain component with the maximum value of 0.5%, and then the elastic stiffness coefficients were determined from a linear fit of the calculated stress as a function of strain.

The study of thermal effects was done within the quasi-harmonic Debye model implemented in the Gibbs program [19]. For a solid described by an energy-volume ($E - V$) relationship in the static approximations, the Gibbs program allows us to evaluate the Debye temperature, to obtain the Gibbs free energy $G(V; P, T)$ and to minimize G for deriving the thermal equation of state $V(P, T)$. Other macroscopic properties related to P and T can be also derived by using standard thermodynamic relations [19, 20].

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

The calculated structural properties of SrThO₃, using the FP-LAPW method within both the LDA and the GGA approximations, are quoted in Table I along with the available experimental and theoretical data. It is evident from the table that our calculated lattice parameter is in good agreement to the experimental [21] and other theoretical results [22]. The calculated lattice parameters (a , b and c) using the LDA and GGA approximations are 4.49 Å and 4.52 Å respectively, which show a good agreement with experimental values. Consequently, the GGA approximation was found to be very successful when applied to systems of perovskite SrThO₃ (see Fig. 1).

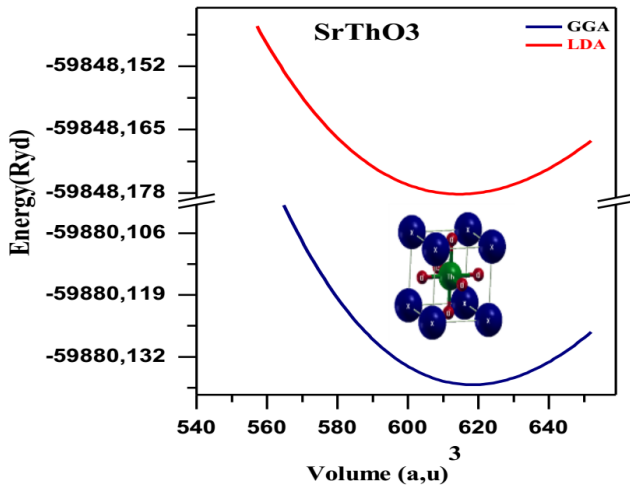


Fig. 1. The variation of the total energy as a function of the volume of SrThO₃.

The lattice constants of the perovskites are also calculated by the ionic radius method, using the following relation [23]:

$$a_0 = \alpha + \beta(r_{\text{Sr}} + r_{\text{O}}) + \gamma(r_{\text{Th}} + r_{\text{O}}), \quad (1)$$

where $\alpha = 0.06714$, $\beta = 0.4905$, $\gamma = 1.2991$ [24], r_{Sr} is the ionic radius of Sr (1.44 Å) and r_{Th} is the ionic radius of Th (0.94 Å), while r_{O} is the ionic radius of O (1.35 Å).

It is clear from the table that our lattice constants calculated by ionic radius method are 4.49 Å for SrThO₃, is in close agreement (less than 1%) with the experimental results [20–21]. Critical radius plays an important role in the activation energy of oxygen migration, ion conductivity and it also provides a guideline for doping selection. The critical radii for the compound are calculated by using the following mathematical formula [25, 26]:

$$r_c = \frac{-r_A^2 + \frac{3}{4}a^2 - \sqrt{2}ar_B + r_B^2}{2r_A + \sqrt{2}a - 2r_B}, \quad (2)$$

$$a = 2(r_B + r_O)t < 1, \quad (3)$$

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

The values of the bulk modulus are 120.17 GPa (127.59 GPa), using GGA (LDA) approach and with a pressure derivative which is equal to 4.062.

TABLE I

Calculated, analytic and experimental values of lattice constants, volume, bulk modulus, pressure derivative of bulk modulus, band gap $E_{g,\Gamma-\Gamma}$, E_g (mBj) and critical radii r_c , tolerance factors, elastic constants, Zener anisotropy factor A , Poisson's ratio ν , Kleinman parameter ζ , Young's modulus E , and shear modulus C' of SrThO₃.

Param.	Experim.	LDA GGA	Present work	Other work	Analytical work
a [Å]	4.5426 ^a 4.42 ^b	4.49	4.53	4.43 ^c	4.316 ^d
vol. [Å ³]		611.8017	627.1834		
B [GPa]		127.5928	120.1704		
B'		4.1011	4.0620		
$E_{g,\Gamma-\Gamma}$		1.912	2.058	3.00 ^a 2.25 ^a	
E_g (mBj)		4.202	4.230		
r_c					0.653
t				0.780 ^a	0.8614
C_{11}		141.98	209.64	197.3 ^a	
C_{12}		95.72	72.33	67.10 ^a	
C_{44}		32.59	32.18	31.90 ^a	
A		1.40	0.47	0.49 ^a	
ν		0.551	0.476	0.467 ^a	
ζ [kg/m ³]		0.12	0.13	0.229 ^a	
E [GPa]		78.54	116.98	113.31 ^a	
C' [GPa]		23.13	68.65	65.10 ^a	

a:[21]; b:[20]; c:[3]; d:[25].

3.2. Elastic properties

For cubic system, there are three independent elastic constants (C_{11} , C_{12} and C_{44}). Each of them represents the directional mechanical responses of the crystal for different directions of applied forces [27]. In this work, we have used the IRelast method developed by J.Morteza and implemented in the WIEN2K package [11]. The elastic constants (C_{ij}) for cubic SrThO₃ calculated using the FP-LAPW method within both LDA and GGA approximations, are summarized in Table I.

Under pressure P , the calculated elastic constants are positive and satisfy the generalized elastic stability criteria [28, 29]:

$$\frac{1}{2}(C_{11} - C_{12} - 2P) > 0,$$

$$\frac{1}{3}(C_{11} + C_{12} + P) > 0,$$

$$(C_{44} - P) > 0, \quad \text{see Table I.} \quad (3)$$

The bulk modulus B should also satisfy the criterion: $C_{12} < B < C_{11}$.

The bulk modulus B , calculated by the formula

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}), \quad (4)$$

is similar to those obtained by LDA and GGA approximation.

The most interesting elastic constants (listed in Table II), the anisotropy factor A , Poisson's ratio ν , Young's modulus E , isotropic shear modulus G , Kleinman parameter ζ and shear modulus C' can be calculated using the following relations [30]:

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}}, \quad \nu = \frac{3B - 2G}{2(2B + G)},$$

$$E = \frac{9GB}{G + 3B} \quad \text{and} \quad G = \frac{G_V + G_R}{2}. \quad (5)$$

Here G_V is Voigt's shear modulus, corresponding to the upper bound of G values and G_R is Reuss's shear modulus, corresponding to the lower bound of G values. They can be expressed as:

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5},$$

$$\frac{5}{G_R} = \frac{4}{(C_{11} - C_{12})} + \frac{3}{C_{44}}, \quad (6)$$

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

And shear modulus [31] is given by:

$$C' = \frac{C_{11} - C_{12}}{2}. \quad (8)$$

The Kleinman parameter ζ describes the relative positions of cation and anion sub lattices under volume conserving strain distortions for which positions are not fixed by symmetry.

The anisotropy factor A is equal to one for an isotropic material, while any value smaller or larger than one indicates anisotropy. We obtain that the value of the anisotropy factor A is 0.85 in the LDA (0.47 in the GGA). This indicates that our compound is anisotropic. Young's modulus E is a good indicator about the stiffness of the material. When it is higher for a given material, the material is stiffer. Poisson's ratio ν provides more information for dealing with the characteristic of the bonding forces than does any of the other elastic properties. The value of the Poisson ratio ν for covalent materials is small ($\nu < 0.1$), whereas for ionic materials a typical value of ν is 0.25 [32]. In our calculations ν is 0.551 for

LDA and 0.476 for GGA. Hence, a higher ionic contribution in an inter-atomic bonding for this compound should be assumed. The shear modulus G represents the resistance to plastic deformation, while the bulk modulus B represents the resistance to fracture. We know that there is a criterion for B/G ratio which separates the ductility and brittleness of materials. According to Pugh's criteria [33], the critical value is 1.75, if $B/G > 1.75$ the material is ductile, otherwise it is brittle. For the SrThO₃, the B/G ratio within LDA is 3.91 and 2.69 within the GGA. Thus according to Pugh's criteria, our material is ductile. Besides, for covalent and ionic materials, the typical relations between bulk and shear modulus are: $G = 1.1B$ and $G = 0.6B$, respectively. For SrThO₃ the calculated values of G/B are 0.31 within LDA and 0.37 within the GGA, indicating that the ionic bonding is suitable, which is upper than 1.75. Thus SrThO₃ is naturally ductile. The Kleinman parameter ζ quantifies internal strain and thus indicates the relative ease of bond bending against bond stretching. It also implies resistance against bond bending or bond angle distortion. In a system, minimizing of bond bending leads to $\zeta = 0$ and minimizing of bond stretching leads to $\zeta = 1$. In the present study, the parameter ζ is found to be 0.12 within LDA and 0.13 within GGA. It is clear that SrThO₃ shows more resistance to bond bending and bond angle distortion among the materials. The Debye temperature is a fundamental physical parameter which is closely related to many physical properties, such as specific heat and melting temperature. At low temperatures, the vibrational excitations arise solely from acoustic vibrations. Hence, at low temperatures the Debye temperature calculated from elastic constants is the same as that determined from specific heat measurements. The Debye temperature θ_D is calculated from the elastic constants data using the average sound velocity ϑ_m , by the following common relation [34]:

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} \vartheta_m, \quad (9)$$

where h is Planck's constant, k is Boltzmann's constant, N_A is Avogadro's number, n is the number of atoms per formula unit, M the molecular mass per formula unit, $\rho = M/V$ is the density, and ϑ_m is given [35] as:

$$\vartheta_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{\vartheta_t^3} + \frac{1}{\vartheta_l^3} \right) \right]^{\frac{1}{3}}. \quad (10)$$

Here ϑ_l and ϑ_t are the longitudinal and transverse elastic wave velocities, respectively, which are obtained from Napier's equations [36]:

$$\vartheta_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad \vartheta_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (11)$$

The calculated Debye temperature and sound velocities, as well as the density of the SrThO₃ compound are given in Table II. Our calculated ϑ_l , ϑ_t and θ_D values are 4761.8 m/s, 2079.2 m/s and 263.9 K, respectively, within LDA, are to be compared with the values of $\vartheta_l = 5148.1$ m/s, $\vartheta_t = 2564.8$ m/s and $\theta_D = 324.9$ K within GGA.

TABLE II

Calculated values of the isotropic shear modulus G , longitudinal sound velocity v_l , transverse sound velocity v_t , average sound velocity v_m and Debye temperature θ_D .

	SrThO ₃	ρ [kg/m ³]	v_l [m/s]	v_t [m/s]	v_m [m/s]	θ_D [K]
Our	^a LDA	6571.8	4761.9	2079.2	2347.9	263.93
work	^a GGA	6660.5	5148.1	2564.8	2877.9	324.95

^a:IRElast method

3.3. Thermodynamic properties

The thermal properties of SrThO₃ are determined in the temperature range from 0 to 1200 K, where we have applied the quasi-harmonic Debye approximation. The pressure effect is studied in the range from 0 to 15 GPa. In order to determine the structural parameters at $P = 0$ and $T = 0$, we have fitted with a numerical EOS the total energy versus primitive cell volume, and then derive the macroscopic properties as function of P and T from standard thermodynamic relations.

In Fig. 2, we have plotted the temperature effects on the lattice parameters of SrThO₃ at several pressures. The lattice constant increases with increasing temperature at a given pressure. The effect of increasing temperature on the lattice parameter is just the same as that of the decreasing pressure.

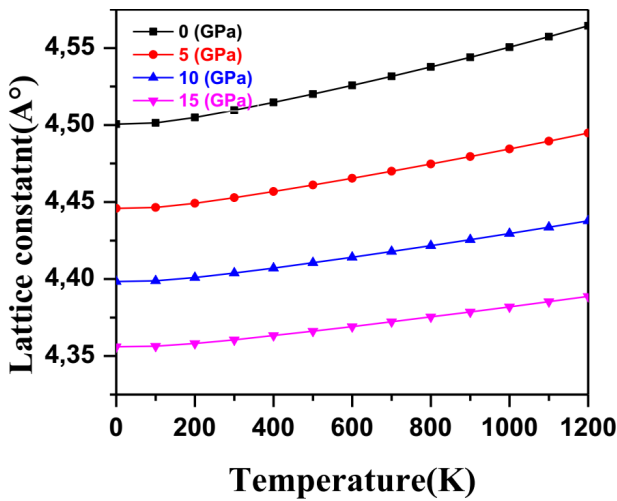


Fig. 2. Variation of the lattice constant as a function of temperature at pressure of 0, 5, 10 and 15 GPa for SrThO₃.

On the other hand, it is noted from Fig. 3 that the bulk modulus is nearly constant from 0 to 100 K and decreases linearly with increasing temperature from $T > 200$ K. The effect of increasing pressure on the material is the same as the that of the decreasing temperature.

We present in Fig. 4 the variation of the thermal expansion coefficient α as function of temperature and pressure. It is shown that, at a given pressure, α increases with the

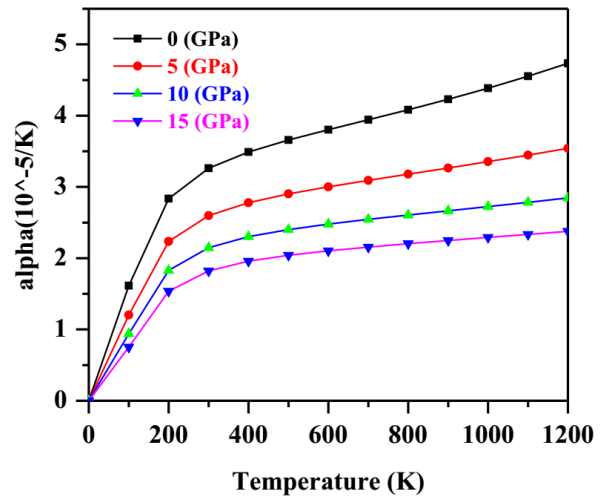


Fig. 3. Variation of the bulk modulus as a function of temperature for SrThO₃ at pressure of 0, 5, 10 and 15 GPa for SrThO₃.

increase of temperature up to 200 K. When $T > 200$ K, α gradually approaches a linear increase, which means that the temperature dependence of α is very small at high temperature. At 400 K and zero pressure, α is equal to $3.490 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

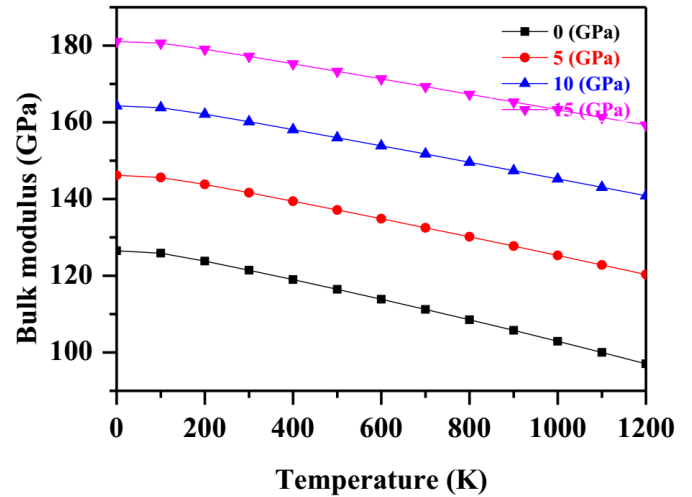


Fig. 4. Variation with temperature of the thermal expansion coefficient, at pressure of 0, 5, 10 and 15 GPa for SrThO₃.

The investigation of the heat capacity of crystals is an old topic of condensed matter physics with which illustrious names are associated [37]. We show in Fig. 5 variation of the heat capacities C_V versus temperature at 0 to 15 GPa. It is shown that when $T < 600$ K, the heat capacity C_V is depending on both the temperature and the pressure. When the temperature is constant, C_V decreases with the applied pressure. At high temperature ($T > 600$ K) C_V tends to the Dulong-Petit limit [38], which is common to all solids at high

temperature. At high temperature C_V tends to approach $121.86 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. At zero pressure and 300 K, C_V is equal to $113.41 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

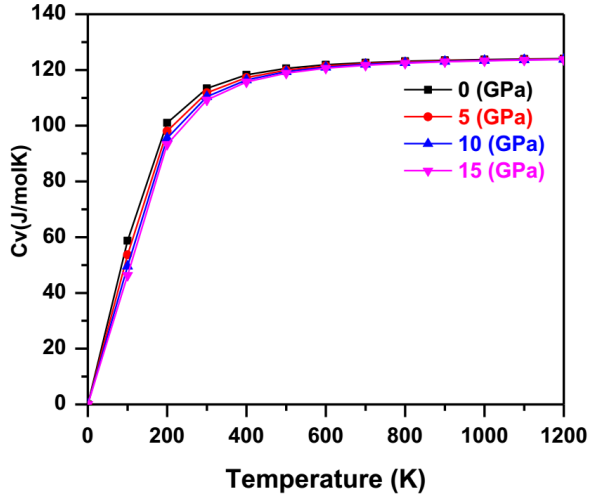


Fig. 5. Variation with temperature of the specific heat at constant volume, C_V , at pressure of 0, 5, 10 and 15 GPa for SrThO_3 .

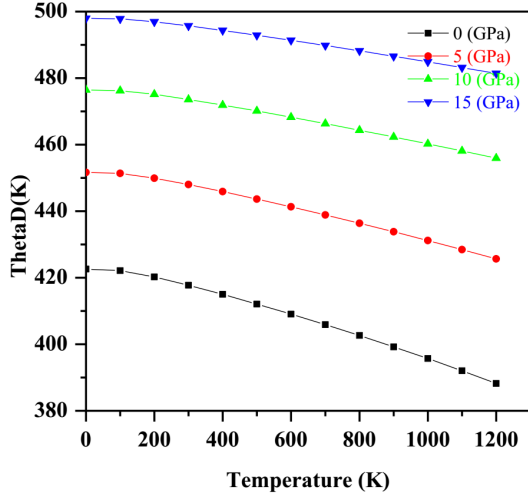


Fig. 6. Variation with temperature of the Debye temperature, θ_D at pressure of 0, 5, 10 and 15 GPa for SrThO_3 .

Finally, in Fig. 6, we present the dependence of the Debye temperature θ_D on temperature and pressure. It can be seen that θ_D is nearly constant from 0 to 100 K and increases linearly with increasing temperature from $T > 200 \text{ K}$. It is also shown that when the temperature is constant, the Debye temperature increases almost linearly with applied pressure. Our calculated θ_D at zero pressure and zero temperature is equal to 422.58 K, which is in agreement with the value of 324 K computed accurately in terms of the elastic constants (Table II). This might be an indication that the quasi-harmonic Debye model is a very reasonable alternative to account for the thermal effects, with no expensive task in terms of computational time.

3.4. Electronic properties

The band structure, charge density and the electronic density of states are calculated with the well converged self-consistent solution of FP-LAPW, shown in Fig. 3. The band structure is calculated along the high symmetry directions of the 1st Brillouin zone, using two approximations, LDA and GGA. The zero of energy is chosen to coincide with the Fermi energy level. It is clear from Fig. 7 that, SrThO_3 is a direct band gap compound at the high point of symmetry Γ with a band gap of 4.23 eV, calculated with mBj method. In this compound, the upper valence band maximum and the lower conduction band minimum occur at Γ points of the Brillouin zone (the optical transitions are direct). The important features of the band structure for this compound are given in Table I along with the results of previous works.

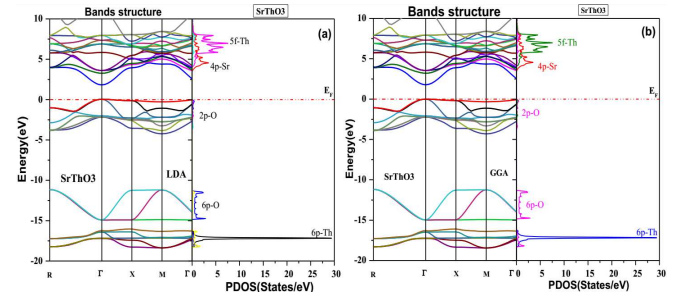


Fig. 7. Energy band structure and partial density of states (PDOS) of SrThO_3 (a) LDA approximation and (b) GGA approximation .

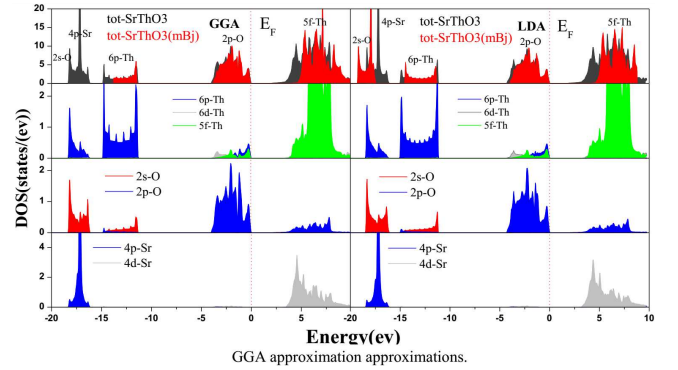


Fig. 8. Total and partial density of states for SrThO_3 within LDA, GGA and mBJ approximations.

The calculated total (TDOS) and partial density of states for SrThO_3 is shown in Fig. 8. The overall TDOS profiles are in good agreement with previous theoretical results [10]. It is clear from the figures that the density of states can be mainly divided into four parts. The first and second part are located between -18.30 and -16 eV and between -14.80 and -11.30 eV , respectively. The first and the second region are dominated with O-2s, Sr-4p and Th-6p respectively; the third part from -3.90 to 0 eV in the valence band is mainly made from of O-2p orbitals; the fourth part extending from 2.25 to 8 eV in

the conduction band. The conduction band for SrThO₃ consists of the Th-5f with Th-6d character. It is clear for SrThO₃, that the covalent bonds in the crystal are due to the mixing of oxygen 2p orbital with thorium 6d and 5f orbitals, whereas in this energy region the occupied Sr states are practically absent at the Fermi level energy.

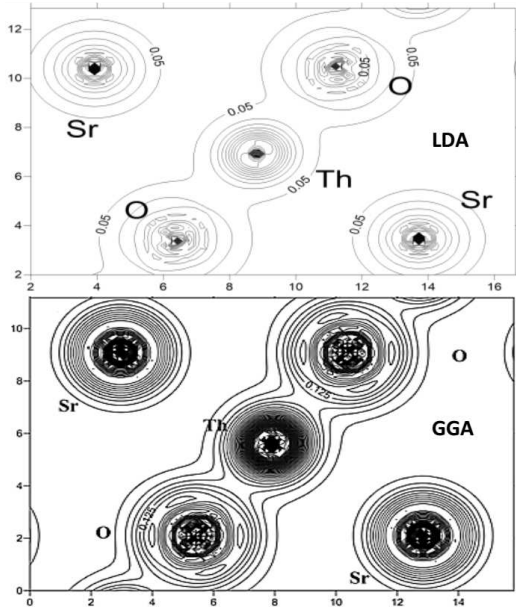


Fig. 9. Total electron density for SrThO₃ in the (110) plane, calculated with GGA and LDA approximation.

Charge density maps serve as a complementary tool for achieving a proper understanding of the electronic structure of the system being studied. We have calculated the charge density of SrThO₃ in the (110) plane. It can be seen from Fig. 9 that most of the charge density is located in the Th-O bond direction and there is a large transfer of charge among Sr and O atoms with a very small contour among the ions, hence Sr-O bond is strongly ionic with very weak covalent nature. We also show that electrons are strongly shared and distributed along the Th-O bond. Hence, this bond is strongly covalent with the bond length of 2.31 Å.

3.5. Optical properties

In this theoretical method, the dielectric function and other optical properties can be calculated by using the momentum matrix elements. The optical properties of the cubic perovskite SrThO₃ can be calculated using complex dielectric function $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, where $\varepsilon_1(\omega)$ is the real part and $\varepsilon_2(\omega)$ is the imaginary part of the dielectric function. It is directly related to the electronic band structure of the material and describes the absorptive behaviour.

In this section, we present in Figs. 10 and 11 the optical properties, as well as, the dielectric function, the refractive index, the absorption coefficient, and the optical conductivity of SrThO₃.

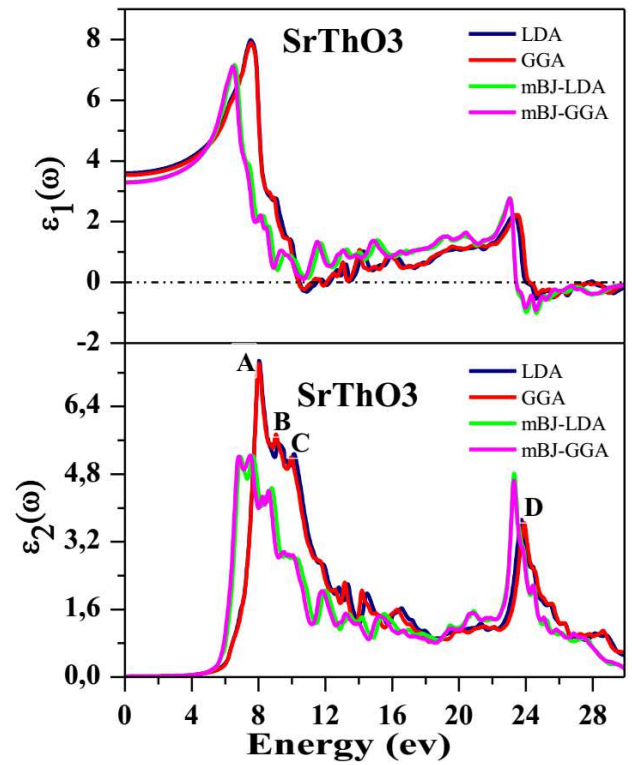


Fig. 10. Real and imaginary part of dielectric function of SrThO₃.

The imaginary part of dielectric function is depicted in Fig. 10. The optical band gap obtained from this function is 4.39 eV, which is close to the values obtained from the band structure. The gap was shifted closer to the experimental data due to mBJ results.

The maxima in the imaginary part of $\varepsilon_2(\omega)$ are four peaks A, B, C and D at 7.4, 5.7, 5.2 and 3.6, corresponding to the energies of 8, 9, 12 and 24 eV respectively, in the GGA approximation. The origin of these peaks lies in the inter band transitions which can be related to the density of states of the compound shown in Fig. 8. The peaks are due to the transition of electrons from 2p-O to 4d-Sr and 5f-Th states, and from 6d-Th, 4d-Sr to 5d-Th states in the conduction band. It is clear from these values that the band gap of SrThO₃ is larger than 3.1 eV. Thus it should work well in the ultraviolet (UV) region of the spectrum [39, 40]. This direct and wide band gap material could be suitable for the high frequency UV device applications.

Similarly, using mBJ-LDA and mBJ-GGA we have found three high peaks 5.2, 4.4 and 2 eV, corresponding to the energies of 6.8, 7.5, 8.5 and 12 eV. The peaks are from the interband transitions between the O-2p to Th-5d.

The high peaks in the vacuum ultraviolet energy regions indicate the strong optical activity of this material, which can be used for optoelectronic devices.

The real part of dielectric function $\varepsilon_1(\omega)$ is displayed in Fig. 10. The calculated static dielectric constant $\varepsilon_1(0)$

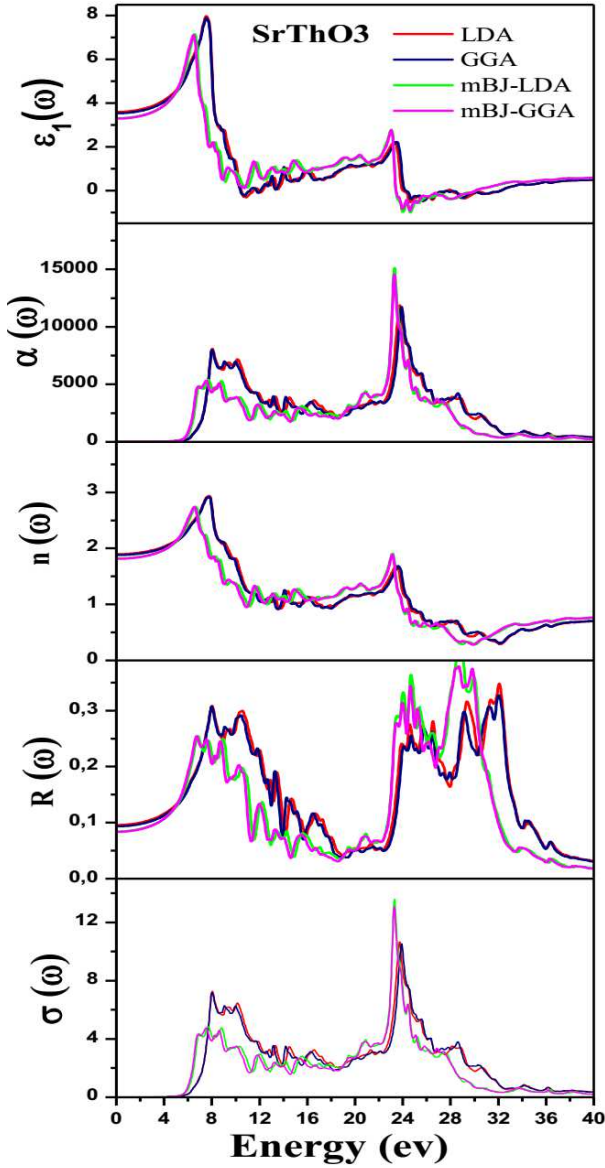


Fig. 11. Optical parameters of SrThO₃.

is at about 3.52 eV within GGA and 2.86 eV within LDA approximation. The static dielectric constant is very important in GGA compared to LDA. The main peak is at about 7.10 within LDA and 7.55 within GGA at 7.63 eV and 7.88 eV, respectively. Above the maximum the curve decreases and becomes flattened with small variations. It is further noted that the real part of dielectric function become negative in the energy ranges of 10.40–11.19 eV, 11.74–12.06 eV and 24.25–32.20 eV. In these ranges the photon beam is completely absorbed in the optical medium and the material shows metallic nature.

Figure 11 shows a strong absorption nature in the different parts of spectra, ranges 3.30–30 eV. Thus this material can be also used as a filter for various energies in the UV spectrum.

The knowledge of $\varepsilon_1(\omega)$ and $\varepsilon_2(\omega)$ allows using equations

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi}{\lambda} K(\omega), \quad (12)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi\omega}{c} \sqrt{\frac{-\text{Re}(\varepsilon(\omega))|\varepsilon(\omega)|}{2}}, \quad (13)$$

$$n(\omega) = \frac{1}{2} \left[\varepsilon_1(\omega)^2 + (\varepsilon_2(\omega)^2)^{\frac{1}{2}} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (14)$$

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right| = \frac{(n-1)^2 + K}{(n+1)^2 + K}, \quad (15)$$

$$\sigma(\omega) = -\frac{i\omega}{4\pi} \varepsilon(\omega). \quad (16)$$

The critical point of the absorption coefficient $\alpha(\omega)$ (Fig. 11) is at 6.21 eV. The compound has strong response to the incident photons in the range 6.25–32 eV. The highest peak value, which corresponds to the maximum absorption of $\alpha(\omega)$, is at 23 eV.

The refractive index $n(\omega)$ is displayed in Fig. 11 along XX-direction. The static refractive index $n_0(\omega)$ is found to be 1.68 within LDA and 1.88 within GGA approximation. The refractive index reaches a maximum value of 2.80 within LDA and 2.92 within GGA at 7.90 eV and 7.76 eV, respectively.

The reflection coefficient is a very important parameter which characterizes the part of reflected energy at the interface of the solid. From Fig. 11, the zero frequency limit of reflectivity of SrThO₃ is found to be 0.065 within LDA and 0.093 within GGA approximation. There are high reflection peaks at energies 8.5, 10.5, 13.5 and 29 eV corresponding to the negative value of $\varepsilon_1(\omega)$.

The optical conductivity is a complex quantity. This complex quantity was also calculated and is shown in Fig. 11. From the figure it is noted that the optical conductance starts responding to the applied energy field from 5.79 eV. The good response is found in the range 5.8–32 eV. The maximum optical conductivity of the compounds is at about 23.74 eV.

4. Conclusions

We presented our results of the optoelectronic, structural, thermal and elastic properties of SrThO₃ in the cubic phase, calculated using the FP-LAPW method with the LDA, GGA approximations and mBJ. By comparison with other reports we confirm that theoretically predicted lattice constant and bulk modulus of this compound are in a good agreement with the available data. The independent elastic constants and their pressure derivatives are evaluated and linear pressure dependences of the bulk modulus and elastic constants are found. Through the quasi-harmonic Debye model, the dependences of the lattice constant, bulk modulus, thermal expansion parameter, heat capacity and Debye temperature on temperature and pressure have been obtained and compared successfully. Moreover, we have noticed that there is a small difference between the LDA and GGA approximation results in the most parts of the properties study. This difference is remarkable in the density of

state. Consequently, we have introduced the mBj approximation that gives a correct band gap, allowing to define the correct transition in the imaginary part of dielectric function. The direct and wide band gap with the spectra of the imaginary part of the dielectric function confirm that this material is useful for optoelectronic device applications in the UV region of spectrum.

References

- [1] G. Murtaza, I. Ahmad, B. Amin, A. Afaq, M. Maqbool, J. Maqssod, I. Khan, M. Zahid, *Opt. Mater.* **33**, 553 (2011).
- [2] J.M.D. Coey, M. Viret, S.V. Molnaacuter, *Adv. Phys.* **48**, 167 (1999).
- [3] I. Mary-Szabo, *Publ. Univ. Tech. Sci. Budapest* **1**, 30 (1947).
- [4] R. Subasri, C. Mallika, T. Mathews, V.S. Sastry, O.M. Sreedharan, *J. Nucl. Mater.* **312**, 249 (2003).
- [5] M. Ali (Basu), R. Mishra, S.R. Bharadwaj, A.S. Kerkar, S.D. Dharwadkar, D. Das, *J. Nucl. Mater.* **299**, 165 (2001).
- [6] R. Prasad, S. Dash, S.C. Parida, Z. Singh, V. Venugopal, *J. Nucl. Mater.* **312**, 1 (2003).
- [7] R.D. Purohit, A.K. Tyagi, M.D. Mathews, S. Saha, *J. Nucl. Mater.* **280**, 51 (2000).
- [8] K. Kamata, T. Nakamura, T. Sata, *Chem. Lett.* **4**, 81 (1975).
- [9] *PC-PDF data*, JCPDS-ICDD, 1990, p. 4.
- [10] I.R. Shein, K.I. Shein, A.L. Ivanovskii, *J. Nucl. Mater.* **361**, 69 (2007).
- [11] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnika, J. Luitz, *WIEN2k*, Technical Universität Wien, Austria 2001.
- [12] D.M. Ceperley, B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [13] J.P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [14] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [15] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. B* **83**, 195134 (2011).
- [16] H. Dixit, R. Saniz, S. Cottenier, D. Lamoen, B. Partoens, *J. Phys. Cond. Matt.* **24**, 205503 (2012).
- [17] D. Singh *Phys. Rev. B* **82**, 155145 (2010).
- [18] V. Milman, M.C. Warren, *J. Phys. Cond. Matt.* **13**, 241 (2001).
- [19] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luana, *Comput. Phys. Commun.* **158**, 57 (2004).
- [20] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luafia, *Comput. Phys. Commun.* **158**, 57 (2004).
- [21] R.L. Moreira, A. Dias, *J. Phys. Chem. Solids* **68**, 1617 (2007).
- [22] A.I. Lebedev, *J. Alloy Compd.* **580**, 487 (2013).
- [23] R. Ubic, *J. Am. Ceram. Soc.* **90**, 3326 (2007).
- [24] A.S. Verma, A. Kumar, S.R. Bhardwaj, *Phys. Stat. Solid. B* **245**, 1520 (2008).
- [25] N. Xu, H. Zhao, X. Zhou, W. Wei, X. Lu, W. Ding, F. Li, *J. Hydrogen Energy* **35**, 7295 (2010).
- [26] V.M. Goldschmidt, *Skrifer Norske Videnskaps-Akad. Oslo, I. Mat.-Nat.* **K1**, 8 (1926).
- [27] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, USA 1996.
- [28] S. Yip, J. Li, M. Tang, J. Wang, *Mater. Sci. Eng. A* **317**, 236 (2001).
- [29] G.V. Sin'ko, A. Smimov, *J. Phys. Cond. Matt.* **14**, 6989 (2002).
- [30] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht, J. Harris, P.C. Schmidt, *Intermetallics* **11**, 23 (2003).
- [31] W.A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of solids*, Dover Publications, 1989.
- [32] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon, *Ann. Rev. Mater. Res.* **31**, 1 (2001).
- [33] S.F. Pugh, *Phil. Mag.* **45**, 833 (1954).
- [34] O.L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* **24**, 909 (1963).
- [35] E. Johnston, G. Keeler, R. Rollins, S. Spicklemeire, *Solid State Physics Simulations, A Consortium for Upper Level Physics Software*, Wiley, New York 1996.
- [36] O.L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* **24**, 909 (1963).
- [37] P. Debye, *Annalen Der Physik* **39**, 789 (1912).
- [38] A.T. Petit, P.L. Dulong, *Annales de Chimie et de Physique* **10**, 395 (1819).
- [39] M. Maqbool, I. Ahmad, H.H. Richardson, M.E. Kordesch, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 193511 (2016).
- [40] B. Amin, I. Ahmad, M. Maqbool, *J. Lightwave Technol.* **28**, 223 (2010).

Abstract

The calculation of the electronic structure, the optical, thermodynamic and elastic properties of $X\text{ThO}_3$ ($X = \text{Ca}, \text{Sr}$ and Ba) in cubic phases are studied using the FP-LAPW method with the LDA and GGA approximations, in addition, we used the mBJ function which gives larger gaps of the band gap energy close to the experimental values,

The electronic structures and optical properties of BaYO_3 ($Y = \text{Th}, \text{Dy}$) were studied using the LSDA, LSDA + U and mBJ methods. The inclusion of Hubbard U ions from Dy gives significant effects on the electronic density of states, the structure of the energy band and the magnetic moment. We also calculated the total energies of the NM, FM, A-AFM, C-AFM and G-AFM configurations of BaDyO_3 compound.

Résumé

Le calcul de la structure électronique, les propriétés optiques, thermodynamique et élastique de $X\text{ThO}_3$ ($X = \text{Ca}, \text{Sr}$ et Ba) en phases cubiques sont étudiées en utilisant la méthode FP-LAPW et les approximations LDA et GGA, De plus, nous avons utilisé la fonction mBJ qui donne des intervalles plus grands de l'énergie de bande interdite (gap) proches des valeurs expérimentales.

Les structures électroniques les propriétés optiques de BaYO_3 ($Y = \text{Th}, \text{Dy}$) ont été étudiées en utilisant les méthodes LSDA, LSDA + U et mBJ. L'inclusion des ions Hubbard U de Dy donne des effets significatifs sur la densité électronique des états, la structure de la bande d'énergie et le moment magnétique. Nous avons calculé aussi les énergies totales des configurations NM, FM, A-AFM, C-AFM et G-AFM de composé BaDyO_3 .

ملخص

حساب التركيب الإلكتروني، الخصائص البصرية، الديناميكا الحرارية والمرونة للمركب $X\text{ThO}_3$ ($X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) في الهيئة المكعبة باستخدام طريقة FP-LAPW و التقريبات LDA و GGA، وبالإضافة إلى ذلك، استخدمنا وظيفة mBJ التي تعطي قيمة أكبر من لطاقة (Gap) على مقربة من القيم التجريبية، وتم أيضا دراسة الخصائص التركيبية و البصرية للهياكل الإلكترونية للمركب BaYO_3 ($Y = \text{Th}, \text{Dy}$) باستخدام LSDA، على أساس تصحيحات هيوبارد LSDA + U و mBJ إدراج أيون هيوبارد U يعطي تأثيرات كبيرة على الكثافة الإلكترونية، وهيكل الطاقة (gap) والعزم المغناطيسي، قمنا أيضا بحساب مجموع طاقات التكوين NM، FM، A-AFM، C-AFM و G-AFM للمركب BaDyO_3 .