

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES
SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT DE 3^{ème} CYCLE

Présentée par: MOKRANE Setti

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Physique

Intitulé de la formation : matériaux et développement durable

Intitulé

***Etude des propriétés physiques des
matériaux Pérovskites***

Soutenue le : 07/07/2020

Devant le jury composé de :

Président : Mr. RABAH Mohamed

Pr : UDL de Sidi Bel-Abbès.

Examineurs : Mr. ELCHIKH Mokhtar

Pr : UST Oran-MB

Mr. BENKHETTOU Nourddine

Pr : UDL de Sidi Bel-Abbès.

Mr. BOUSMAHA Mohamed

Dr : Univ-Ibn Khaldoun Tiaret

Co- Encadreur : Mr. BOUAFIA Hamza

Dr : Univ-Ibn Khaldoun Tiaret

Encadreur : Mr. ABIDRI Boualem

Pr : UDL de Sidi Bel-Abbès.

2019/2020

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Je dédie ce travail

A mon père et ma mère

A mon frère et à mes sœurs

À toutes mes amies

A tous qui m'ont aidé de près

Ou de loin

REMERCIEMENTS

La thèse présentée ici a été réalisée, en partie, au laboratoire de l'université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes. Elle a été finalisée au département de Génie physique de l'université Ibn Khaldoun de Tiaret, et a, bien sûr, bénéficié des travaux et réflexions conduits collectivement par les équipes de laboratoires des universités citées plus haut.

*Je tiens tout d'abord à exprimer mes sincères remerciements aux membres du jury de cette thèse: **M. Mohamed RABAH**, Professeur à l'université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes qui a bien voulu accepter de présider le jury de cette thèse, **M. Mokhtar ELCHIKH**, Professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, **M. Mohamed BOUSMAHA**, maître de conférences (A) à l'université Ibn Khaldoun de Tiaret d'avoir accepté d'examiner mes travaux de recherche, ainsi qu'à **M. Nourddine BENKHETTOU**, Professeur à l'université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes.*

*Je tiens à remercier **M. Boualem ABIDRI**, Professeur à l'université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes qui a bien voulu encadrer cette thèse et apporter son ouverture scientifique.*

*Je remercie vivement **M. Hamza BOUAFIA**, maître de conférences (A) à l'université Ibn Khaldoun de Tiaret d'avoir bien voulu co-encadrer cette thèse. Je ne saurais ignorer la qualité de son accueil, sa disponibilité, la confiance qu'il m'a témoignée.*

*J'adresse mes profonds remerciements à **M. Belkacem SAHLI**, Docteur à l'université Ibn Khaldoun de Tiaret pour leurs aides à corriger ce manuscrit linguistiquement et scientifiquement. Je voudrais ensuite remercier tous les membres de notre équipe de recherche du laboratoire Génie physique qui ont dû me supporter pendant ces années au laboratoire.*

Enfin, Je suis profondément reconnaissante à tous les membres de ma famille qui n'ont pas cessé de m'encourager tous le long de mon cursus.

MERCI À TOUS...

Table des matières

Dédicace	I
Remerciements	II
Table des matières	III
Liste des figures	VI
Liste des tableaux	V

Chapitre I : Introduction Générale

I.1 La structure pérovskites	2
I.2 Conditions de stabilité de la structure pérovskite	3
I.2.1 Facteur de tolérance (Goldschmidt).....	3
I.2.2 Iconicité des liaisons	5
I.3 L'intérêt des matériaux pérovskites : (BaThO ₃ , BiAlO ₃ , BiGaO ₃ , LaGaO ₃ , PbTiO ₃ , SnAlO ₃ et SrCoO ₃)	5
Référence	9

Chapitre II : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

II.1 Historique de la DFT	13
II.2 Équation de Schrödinger	14
II.3 Densité électronique	15
II.4 Densité de paires	15
II.5 Modèle de Thomas-Fermi	16
II.6 Approximation de Born-Oppenheimer	17
II.7 Approximation de Hartree-Fock	18
II.8 La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)	20
II.8.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	20
II.8.1.a Premier théorème de Hohenberg et Kohn	20
II.8.1.b Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn	21
II.8.2 Les équations de Kohn- Sham	21
II.8.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation	23
II.8.3.a Approximation de la densité locale (LDA).....	24
II.8.3.b L'approximation du gradient généralisé (GGA)	26
II.8.4 Résolution numérique des équations de Kohn et Sham	27
Référence	27

Chapitre III : Méthode de Calcul (FP-LAPW)

III.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW).....	30
III.2 Ondes planes augmentées linéairement (LAPW).....	30
III.2.1 Les fonctions de base	33
III.2.2 Les propriétés des fonctions de base	34
III.2.3 Le rôle de la linéarisation	35
III.2.4 Solution de l'équation de Poisson	36
III.2.5 Le potentiel d'échange et de corrélation	39
III.2.6 La synthèse des fonctions de base de la méthode LAPW	40
III.2.6.1 La construction des fonctions radiales non relativistes	41
III.2.6.2 Les fonctions radiales relativistes	42
III.2.6.3 Les coefficients A_{lm} et B_{lm}	44
III.3 La méthode APW+lo.....	46
III.4 Le code wien2k	47
Référence	49

Chapitre IV : Résultats & discussions

IV.1 Détails de calculs	51
IV.2 Propriétés structurales	53
IV.3 Élasticité et stabilité mécanique	64
IV.4 Propriétés électroniques	78
IV.4.1 Structures de bande	78
IV.4.2 Densités d'états totales et partiels	90
IV.5 Propriétés thermodynamiques	94
Références	106
Conclusion Générale	111

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Pérovskites dans la nature.....	2
Figure I.2 : Représentation de la structure pérovskite ABO_3 idéale.....	3
Figure I.3 : Représentations de la structure pérovskite cubique $BaThO_3$	6
Figure II.1 : Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.....	22
Figure III.1 : Schéma de la partition de la maille unité en des sphères atomiques (région (I)) et une région interstitielle (région (II)).....	33
Figure III.2 : Diagramme de calcul du potentiel d'échange et de corrélation.....	40
Figure III.3 : Organisation des programmes dans Wien2K.....	48
Figure IV.1 : Variations de l'énergie totale en fonction du volume du composé $SrCoO_3$ obtenues par GGA-PBE et GGA-PBEsol.....	57
Figure IV.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $BaThO_3$ obtenu par GGA-PBE, GGA-PBEsol et mBJ.....	58
Figure IV.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $BiAlO_3$ obtenu par GGA-PBE, GGA-PBEsol et mBJ.....	59
Figure IV.4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $BiGaO_3$ obtenu par GGA-PBE, GGA-PBEsol et mBJ.....	60
Figure IV.5 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $LaGaO_3$ obtenu par GGA-PBE, GGA-PBEsol et mBJ.....	61
Figure IV.6 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $PbTiO_3$ obtenu par GGA-PBE, GGA-PBEsol et mBJ.....	62
Figure IV.7 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $SnAlO_3$ obtenu par GGA-PBE, GGA-PBEsol et mBJ	63
Figure IV.8 : La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « Di » du composé $BaThO_3$	74
Figure IV.9 : La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « Di » du composé $BiAlO_3$	74
Figure IV.10 : La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « Di » du composé $BiGaO_3$	75
Figure IV.11 : La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « Di » du composé $LaGaO_3$	75
Figure IV.12 : La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « Di » du composé $PbTiO_3$	76

Figure IV.13 : La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « Di » du composé SnAlO_3	76
Figure IV.14 : La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « Di » du composé SrCoO_3	77
Figure IV.15 : Première Zone de Brillouin pour le réseau cubique simple ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) et les points K de haute symétrie. (a^* , b^* et c^* représentent les vecteurs du réseau réciproque).....	78
Figure IV.16 : La structure des bandes d'énergie du composé BaThO_3 obtenue par GGA-PBE et GGA-PBEsol.....	83
Figure IV.17 : La structure des bandes d'énergie du composé BiAlO_3 obtenue par GGA-PBE et GGA-PBEsol.....	84
Figure IV.18 : La structure des bandes d'énergie du composé BiGaO_3 obtenue par GGA-PBE et GGA-PBEsol.....	85
Figure IV.19 : La structure des bandes d'énergie du composé LaGaO_3 obtenue par GGA-PBE et GGA-PBEsol.....	86
Figure IV.20 : La structure des bandes d'énergie du composé PbTiO_3 obtenue par GGA-PBE et GGA-PBEsol.....	87
Figure IV.21 : La structure des bandes d'énergie du composé SnAlO_3 obtenue par GGA-PBE et GGA-PBEsol.....	88
Figure IV.22 : La structure des bandes d'énergie (spin majoritaire 'Up') du composé SrCoO_3 obtenue par GGA et GGA+U.....	89
Figure IV.23 : La structure des bandes d'énergie (spin minoritaire 'Dn') du composé SrCoO_3 obtenue par GGA et GGA+U	89
Figure IV.24 : La densité d'états totale et partielle du composé BaThO_3 obtenue par GGA-PBE.....	91
Figure IV.25 : La densité d'états totale et partielle du composé BiAlO_3 obtenue par GGA-PBE.....	91
Figure IV.26 : La densité d'états totale et partielle du composé BiGaO_3 obtenue par GGA-PBE.....	92
Figure IV.27 : La densité d'états totale et partielle du composé LaGaO_3 obtenue par GGA-PBE.....	92
Figure IV.28 : La densité d'états totale et partielle du composé PbTiO_3 obtenue par GGA-PBE.....	93
Figure IV.29 : La densité d'états totale et partielle du composé SnAlO_3 obtenue par GGA-	

PBE.....	93
Figure IV.30 : La densité d'états totale et partielle (spin majoritaire 'Up' et spin minoritaire 'Dn') du composé SrCoO_3 obtenues par GGA.....	94
Figure IV.31 : La Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différente pression des composées BaThO_3 et BiAlO_3	97
Figure IV.32 : La Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différente pression des composées BiGaO_3 et LaGaO_3	98
Figure IV.33 : La Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différente pression du composées PbTiO_3 et SnAlO_3	99
Figure IV.34 : La Variation du volume en fonction de la température à différente pression des composées BaThO_3 et BiAlO_3	100
Figure IV.35 : La Variation du volume en fonction de la température à différente pression des composées BiGaO_3 et LaGaO_3	101
Figure IV.36 : La Variation du volume en fonction de la température à différente pression des composées PbTiO_3 et SnAlO_3	102
Figure IV.37 : La variation de la capacité calorifique en fonction de la température différente pression des composées BaThO_3 et BiAlO_3	103
Figure IV.38 : La variation de la capacité calorifique en fonction de la température à différente pression des composées BiGaO_3 et LaGaO_3	104
Figure IV.39 : La variation de la capacité calorifique en fonction de la température à différente pression des composées PbTiO_3 et SnAlO_3	105

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : L'évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.....	4
Tableau I.2 : Facteurs de Goldschmidt obtenus sur nos composés.....	5
Tableau IV.1 : Nombre de K-Points, $R_{\min}K_{\max}$ et les rayons muffin-tin RMT choisis pour les paramètres d'entrée.....	53
Tableau IV.2 : Paramètre de réseau d'équilibre a_0 (Å), le module de compressibilité B_0 (GPa) sa première dérivée B' et l'énergie totale de la maille élémentaire E_0 (eV) des composés BaThO ₃ , BiAlO ₃ , BiGaO ₃ , LaGaO ₃ , PbTiO ₃ , SnAlO ₃ , SrCoO ₃	56
Tableau IV.3 : Module de compressibilité B et les Constantes élastiques C_{ij} (GPa) calculés pour les pérovskites BaThO ₃ , BiAlO ₃ , BiGaO ₃ , LaGaO ₃ , PbTiO ₃ , SnAlO ₃ , SrCoO ₃ comparés avec d'autres résultats.....	71
Tableau IV.4 : Les modules de Young E(GPa) et de cisaillement G(GPa), l'anisotropie A, indice d'anisotropie universel A^U , le coefficient de Poisson ν et le rapport B/G calculés pour les composés BaThO ₃ , BiAlO ₃ , BiGaO ₃ , LaGaO ₃ , PbTiO ₃ , SnAlO ₃ , SrCoO ₃	72
Tableau IV.5 : Les vitesses du son : longitudinale, transversale et moyenne (V_l, V_t et V_m en m s ⁻¹) et la température de Debye θ_D (K) calculés pour les composés BaThO ₃ , BiAlO ₃ , BiGaO ₃ , LaGaO ₃ , PbTiO ₃ , SnAlO ₃ , SrCoO ₃	73
Tableau IV.6 : Energies de gap calculées par GGA-PBEsol, GGA-PBEsol et mBJ pour les composés BaThO ₃ , BiAlO ₃ , BiGaO ₃ , LaGaO ₃ , PbTiO ₃ , SnAlO ₃	81
Tableau IV.7 : Les moments magnétiques partiels (μ_B /atom) et totaux (μ_B /cell), et la polarisation "P" du composé SrCoO ₃ comparés avec les résultats antérieurs disponibles.....	82

CHAPITRE I
INTRODUCTION GÉNÉRALE

La physique des solides, en particulier celle des matériaux semi-conducteurs, est un domaine inventif qui fournit au monde de nouvelles méthodes et moyens de recherche en développant des matériaux nouveaux, pertinents et prometteurs.

Le développement des moyens de recherche d'une part et la recherche de nouveaux matériaux de l'autre forment un système de recherche intégré qui progresse chaque jour d'un pas en avant.

Les matériaux semi-conducteurs sont les matériaux les plus étudiés et les plus utilisés dans le monde des matériaux en raison de leur contribution efficace dans le domaine de la technologie numérique. Ce sont des matériaux fonctionnels dont les propriétés physiques varient en fonction des stimuli externes, ce qui les rend adaptables, contrôlables et développables. Ces matériaux particuliers attirent l'intérêt de nombreuses études et recherches modernes, ainsi que d'autres matériaux composites.

Parmi les matériaux qui ont attiré l'attention et qui ont fait l'objet de nombreuses recherches au cours des dernières années, depuis les années cinquante, les pérovskites qui forment une des principales familles d'oxydes cristallins. Cet intérêt démontre la grande richesse de cette famille de matériaux. Leur nom provient du minéral CaTiO_3 qui présente une structure cristalline analogue. Ce minéral fut décrit pour la première fois en 1830 par le géologue **Gustav Rose** qui l'a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste russe, le comte **Lev Aleksevich von Petrovski** [1], la compréhension d'oxydes fonctionnels de type pérovskite ABO_3 est un domaine de recherche très vaste et actif, ces matériaux, en raison de leurs propriétés telles que la supraconductivité à hautes températures, magnétorésistance colossale, ferroélectricité, la conductivité ionique et une multitude de propriétés diélectriques qui sont d'une grande importance dans la microélectronique et la télécommunication [2]. Des possibilités encore nouvelles et encore inconnues des pérovskites apparaissent. Malgré le

progrès dans notre compréhension des propriétés de ces matériaux, la question de base qui se pose : « *qui sont les matériaux métalliques et qui sont les isolants ?* ». Cette question peut être complexe, en particulier pour des pérovskites. Ainsi, une profonde connaissance de la structure est nécessaire pour comprendre la physique derrière les phénomènes.

I.1 La structure pérovskites :

La structure pérovskite de la formule chimique générale ABO_3 , est l'une des structures communes de la pérovskite. Les éléments A et B sont des métaux alcalins et des métaux alcalino-terreux, respectivement. Ces composés ont récemment attiré l'attention en raison de leur utilisation possible comme matériaux de lentilles parce qu'ils n'ont pas de biréfringence qui rend la conception des lentilles difficiles [3,10]. Aussi, ils ont de nombreuses applications à cause de leurs propriétés uniques du laser accordable [11], les domaines cristallins [12], l'interaction électron-phonon [13,14], ainsi que les comportements de transition de phase [15]. Il existe de nombreuses formules de pérovskite de type oxydes tel que le $(BaThO_3, PbTiO_3, BiAlO_3, \dots)$ [16]. L'application de ces matériaux dans le domaine des céramiques pour électronique, plus de 600 composés ont été répertoriés présentant cette structure particulièrement importante [17]. Ces composées présentent une grande énergie de la bande interdite.



Figure I.1: Pérovskites dans la nature.

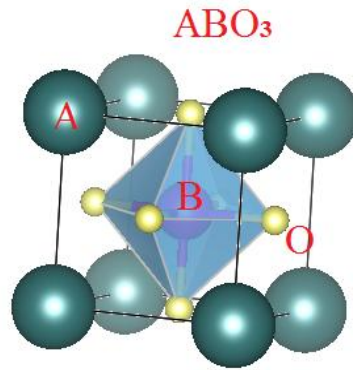


Figure I.2: Représentation de la structure pérovskite ABO_3 idéale.

I.2 Conditions de stabilité de la structure pérovskite :

La stabilité de la structure est déterminée de manière intuitive par des considérations stériques. En pré requis, la taille de l'élément B dans ABO_3 doit être supérieure à 0.51 Å pour former avec les oxygènes les octaèdres dont l'arrangement définit le squelette de la structure. La taille de l'élément A devient un facteur prépondérant, car les distorsions qu'elle entraîne au sein du squelette fait basculer la structure d'un groupe d'espace à un autre. Les liaisons entre l'oxygène et les atomes A et B étant de nature iono-covalente, V.M. Goldschmidt a énoncé une condition de stabilité qui définit la taille maximale du cation A via un facteur de tolérance t ou facteur de Goldschmidt [17].

I.2.1 Facteur de tolérance (Goldschmidt) :

Goldschmidt a étudié la stabilité des structures pérovskites en utilisant des critères géométrique. En effet, ces structures sont soumises a des conditions bien définies entre les dimensions des rayons des atomes A, B et O (correspondant de l'atome X dans la description des pérovskites). Ainsi le facteur de tolérance a été défini par la relation :

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2} * (r_B + r_O)} \quad (I.1)$$

ou

$$t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2} * d_{B-O}} \quad (I.2)$$

Où r_A , r_B et r_O sont respectivement les rayons ioniques des cations A, B et de l'oxygène, relevés dans les tables de Shanon et Prewitt [18] et 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. 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 I.1**.

Tableau I.1: L'évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.

$t < 0.75$ ilménite	$0.75 < t < 1.06$ Pérovskite			$t > 1.06$ hexagonal
	$0.75 < t < 0.96$ Distorsion orthorhombique	$0.96 < t < 0.99$ Distorsion rhomboédrique	$0.99 < t < 1.06$ Distorsion cubique	

❖ Ecart à l'idéalité :

Pour une structure idéale, la valeur du facteur de Goldschmidt t , est l'unité : dans le cas de SrTiO_3 par exemple, $t = 1,00$. Expérimentalement, la structure pérovskite est considérée comme stable pour $0,88 \leq t \leq 1,05$. Cet intervalle permet donc de varier les compositions, notamment au niveau des cations utilisés. Ayant un facteur de tolérance t compris dans cet intervalle, adoptera, ou non, une structure pérovskite. C'est notamment le cas des composés pérovskites BaThO_3 , BiAlO_3 , BiGaO_3 , LaGaO_3 , PbTiO_3 et SrCoO_3 qui ne peuvent être obtenus que par synthèse sous pression, même s'ils ont un facteur de tolérance compris dans l'intervalle de formation des pérovskites **Tableau I.2**.

Tableau I.2: Facteurs de Goldschmidt obtenus sur nos composés.

Composés	BaThO ₃	BiAlO ₃	BiGaO ₃	LaGaO ₃	PbTiO ₃	SrCoO ₃
Facteur de Goldschmidt	0.914	1.02	0.97	0.973	0.919	1.049

I.2.2 Iconicité des liaisons :

La différence d'électronégativité entre les ions d'une structure pérovskite ABO₃ permet d'avoir un aperçu de la stabilité de la structure [19]. Les structures pérovskites seront d'autant plus stables thermiquement que le caractère ionique des liaisons cation-anion sera prononcé. L'iconicité des liaisons peut se calculer par la formule suivante :

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O}}{2} \quad (\text{I.3})$$

Où χ_{A-O} et χ_{B-O} sont les différences d'électronégativité entre les cations A et B et les oxygènes associés.

I.3 L'intérêt des matériaux pérovskites (BaThO₃, BiAlO₃, BiGaO₃, LaGaO₃, PbTiO₃, SnAlO₃ et SrCoO₃) :

Selon la valence des cations utilisés d'une pérovskite ABO₃ il existe de multiples combinaisons possibles, on peut avoir des combinaisons par exemples III-III comme le cas de SrCoO₃.

Nos matériaux cristallisent dans la structure idéale qui est cubique simple et appartient au groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (N° 221). Les atomes qui correspondent à A se trouvent à l'origine (0, 0, 0), les atomes qui correspondent à B au centre du cube (0.5, 0.5, 0.5) et l'atome d'oxygène au milieu de chaque face (0.5, 0.5, 0), (0.5, 0, 0.5) et (0, 0.5, 0.5).

BaThO₃ :

Le thorium de baryum BaThO₃ est un membre important de la famille des pérovskites ABO₃ possédant des propriétés physiques intéressantes telles que la piézoélectricité [20] et la semi-conductivité. Le thorium de baryum est l'un des produits du réacteur à fission et, en raison de son importance dans le réacteur nucléaire, Moreira et Dias [21] ont étudié ses propriétés structurales et Mishra et al. [20] ont étudié sa stabilité thermodynamique. D'autres propriétés physiques de la capacité calorifique de BaThO₃ [22] et de l'énergie libre de Gibbs [23,24] sont également rapportées.

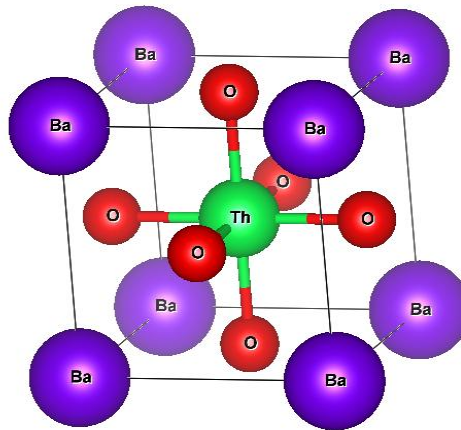


Figure I.3: Représentations de la structure pérovskite cubique BaThO₃.

SrCoO₃:

Les SrCoO₃ sont des matériaux attrayants en raison de leur utilisation intensive dans des dispositifs magnétiques avancés. Ces oxydes ont été utilisés en tant que capteurs de gaz et dispositifs à mémoire magnétique [25,26]. Les oxydes de cobalt ont beaucoup attiré l'attention pour leurs applications potentielles en tant que piles à combustible à l'état solide en raison de leurs propriétés structurelles et physiques intéressantes [27,28].

PbTiO₃ :

Le titanate de plomb (PbTiO₃) est un des matériaux modèles les plus étudiés du fait de ses propriétés ferroélectriques. ayant des propriétés particulières telles que la températures élevée de transition (763 K), un excellent coefficient piézoélectrique et une grande polarisation spontanée [29,30].

La structure de PbTiO₃ a été largement étudiée dans la littérature et la première référence, en 1937, à partir de 490°C, une transition de phase de premier ordre est observée vers une structure cubique de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ [31].

Un des moyens de recherche aujourd'hui, est la prédiction des propriétés des matériaux à l'aide de la simulation. En effet, différentes méthodes de calcul ont été élaborées et mises à la disponibilité de tout chercheur physicien, chimiste ou biologiste et cela pour étudier les systèmes complexes qui contiennent plusieurs atomes et aussi pour améliorer les méthodes de simulation. Ces derniers sont classées en trois catégories :

Les méthodes empiriques: qui utilisent l'expérience pour trouver les valeurs des paramètres.

- Les méthodes semi-empiriques : qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement et qui permettent d'étudier également les systèmes complexes et parfois quelques propriétés moléculaires.
- Les méthodes ab-initio (ou de premier principe) : utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger et qui sont plus limitées par la taille du système à étudier.

Dans cette étude, nous avons utilisé la méthode ab-initio est qui devenue 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 parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

L'objectif de ce travail est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurale, électronique, mécanique et thermodynamique des composés **BaThO₃**, **BiAlO₃**, **BiGaO₃**, **LaGaO₃**, **PbTiO₃**, **SrCoO₃** et **SnAlO₃**.

Le manuscrit est structuré autour de quatre chapitres, qui sont organisés comme suit :

- ❖ Le premier chapitre est introduction générale sur notre sujet.
- ❖ Le deuxième chapitre présente quelques notions théoriques sur certain nombre d'approximations, ainsi que la formulation de la théorie de la fonctionnelle de Densité (DFT).
- ❖ Le troisième chapitre est consacré à la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel total (FP-LAPW) utilisée dans ce travail, ainsi qu'une description de l'algorithme du code de calcul WIEN2K.
- ❖ Dans Le quatrième chapitre nous présentons et discutons les résultats de nos calculs concernant les propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques des composés pérovskite **BaThO₃**, **BiAlO₃**, **BiGaO₃**, **LaGaO₃**, **PbTiO₃**, **SrCoO₃** et **SnAlO₃** dans la structure cubique idéale.
- ❖ Enfin, nous concluons ce manuscrit en rappelant les principaux résultats que nous avons obtenus lors de ce travail de recherche.

Références bibliographiques:

[1] Ciprian Bogdan JURCA << Synthèse et caractérisation de pérovskites double

- Magnétorésistives dérivées de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ >> thèse doctorat, Université Paris XI (2004).
- [2] <http://research.chemistry.ohio-state.edu/woodward/>.
- [3] G. Horsch, H. Paus, J. Opt. Commun. 60 (1986) 69.
- [4] S. Sugano, R.G. Shulman, Phys. Rev. 130 (1963) 517.
- [5] B. Kleinman, M. Karplus, Phys. Rev. B 3 (1971) 24.
- [6] T.F. Soules, J.W. Richardson, D.M. Vaught, Phys. Rev. B 3 (1971) 2186.
- [7] T.F. Soules, E.J. Kelly, D.M. Vaught, J.W. Richardson, Phys. Rev. B 6 (1972) 1519.
- [8] L.F. Mattheiss, Phys. Rev. B 6 (1972) 4718.
- [9] R.G. Shulman, Y. Yafet, P. Eisenberger, W.E. Blumberg, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 73 (1976) 1384.
- [10] H Manaa, Y Guyot and R Moncorge, Phys. Rev. B48, 3633 (1993).
- [11] J M Garcia-Lastra, J Y Buzaré, M T Barriuso, J A Aramburu and M Moreno, Phys. Rev. B75, 155101 (2007).
- [12] M C M de Lucas, F Rodriguez and M Moreno, J. Phys.: Condens. Matter 7, 7535 (1995).
- [13] C N Avram, M G Brik, I Tanaka and N M Avram, Physica B355, 164 (2005).
- [14] F Lahoz, B Villacampa and R Alcala, J. Phys. Chem. Solids 58, 881 (1997).
- [15] A.S. Verma, V.K. Jindal, J. Alloys Compd. 485, 514 (2009).
- [16] Jean-Marie Haussonne, Claude Carry, Paul Bowenand, James Barton. Céramiques et Verres. France, 1ère édition, Page (2005).
- [17] V.M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Element VII, VIII (1927/1928).
- [18] R.D. Shannon, Acta Cryst. A32 (1976) 751.
- [19] L. Pauling, *The chemical bond*, vol. 152. Cornell University Press Ithaca, 1967.
- [20] R. Mishra., M. Ali(Basu)., S.R. Bharadwaj., A.S. Kerkar., D. Das., S.R. Dharwadkar., J.AlloysCompd. 290 (1999) 97.
- [21] R. L Moreira and A. Dias. Comment on Prediction of lattice constant in cubic Perovskites, J. Phys. Chem. Solids 68. 16 R (2007).
- [22] S.R. Bharadwaj., R. Mishra., M. Ali(Basu)., D. Das., A.S. Kerkar., S.R. Dharwadkar., J. Nucl.Mater. 275 (1999) 2001.
- [23] R.D. Purohit., A.K. Tyagi., M.D. Mathews., S. Saha., J. Nucl. Mater.280 (2000) 51.
- [24] Krishnan., K. Nagarajan., P.R.V. Rao., J. Nucl. Mater.99 (2001) 28.
- [25] Y. Wang, J. Chen, X. Wu Mater. Lett. 49 (2001) 361-364.
- [26] S. Srinath, M.M. Kumar, M.L. Post, H. Srikanth Phys. Rev. B, 72 (2005) 054425.

- [27] Z. P. Shao and S. M. Haile, *Nature*, 431 (2004) 170-173.
- [28] V. V. Vashook, M. V. Zinkevich and Y. G. Zonov, *Solid State Ionics*, 116 (1999) 129.
- [29] A.Boudali, B.Amrani, M.Driss Khodja, A.Abada, and K.Amara, *Comput. Mater.sci* 45, 1068(2009).
- [30] B. Wu, Zinkevich, F.Aldinger, and W.Zhang, *J. Phys. Chem. Solds* 68,570(2007).
- [31] G.H. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc.*82, 797(1999).

CHAPITRE II

LA THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ (DFT)

La physique de la matière condensée a pour objectif d'expliquer les propriétés électroniques des systèmes d'électrons en interaction et cela en se basant sur l'équation établie par Schrödinger en 1925. Cependant, à cause du nombre très élevé des interactions, la résolution de l'équation de Schrödinger devient une tâche très difficile voire impossible. Pour cela, on fait appel à la simulation numérique dont le but est de simplifier la résolution de l'équation caractéristique du système à plusieurs particules. Plusieurs méthodes théoriques peuvent être utilisées pour calculer les différentes propriétés. Ces méthodes ont la possibilité de pouvoir traiter à priori n'importe quel élément et elles sont susceptibles de remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables à l'état actuel dans les laboratoires. Parmi ces méthodes, la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory) proposée par Hohenberg et Kohn [1,2] est une méthode de calcul de structure électronique dans laquelle la densité électronique $n(\vec{r})$ occupe la place centrale, au lieu de la fonction d'onde à N corps $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ comme c'est le cas pour la méthode Hartree-Fock. Elle trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi à la fin des années 1920, mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de P. Hohenberg et W. Kohn [1] d'une part et W. Kohn et L.J. Sham [2] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. Il s'agit d'une théorie exacte dans son principe qui permet de calculer toutes les propriétés de l'état fondamental dont l'énergie. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables, la densité est seulement fonction de trois variables, ce qui réduit considérablement les temps de calculs et permet d'étudier des systèmes de grandes tailles hors de portée des autres méthodes basées sur la fonction d'onde.

II.1 Historique de la DFT :

Les méthodes physico-numériques employées dans ce travail sont issues principalement de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) qui s'appuie sur les lois de la mécanique quantique. Ces lois sont regroupées sous l'appellation de Premiers Principes (First Principles en anglais) de la physique, d'où le nom *ab initio* donné au calcul reposant sur ces principes.

L'une des premières méthodes de calcul de la structure électronique a été dérivée à la fin des années 30 par Hartree et Fock. D'abord Hartree considéra les électrons indépendants les uns des autres dans un potentiel central dû aux autres électrons et au noyau [3], puis Fock introduisit le principe d'exclusion de Pauli en mettant les fonctions d'ondes sous la forme d'un déterminant de Slater [4].

Sans rentrer dans le détail de la méthode d'Hartree-Fock notons que cette méthode peut être affinée en écrivant la fonction d'onde comme une somme de déterminants de Slater (méthode appelée configuration d'interaction). Le système devient alors rapidement très lourd à calculer [5].

L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux de Thomas [6,7] et Fermi en 1927 [8,9], puis améliorée par Dirac [10] en 1930, fut d'approcher l'équation de Schrödinger en remplaçant la fonction d'onde du système (fonction à N variables, N étant le nombre de particules) par sa densité (fonction à une seule variable). Cette approche est plus facile à calculer mais s'est révélée moins précise que la méthode d'Hartree-Fock. Ce pendant en 1964 Hohenberg et Kohn [11] ont tout d'abord démontré (par le théorème qui porte leurs noms) que la densité est suffisante pour décrire l'état fondamental d'un système électronique. Puis en 1965 Kohn et Sham [12] ont mis en place une méthode pour calculer cette densité, la

théorie de la fonctionnelle de la densité est alors établie sur le plan théorique et sur le plan pratique. Cette méthode est devenue l'une des méthodes les plus populaires du traitement de l'interaction atomes-électrons dans la matière condensée, notamment grâce aux efforts effectués dans les années 80 pour l'amélioration de la fonctionnelle de la densité.

Afin de simplifier l'écriture des équations, on considérera dans la suite du manuscrit $\hbar = 1$; $m_e = 1$; $e = 1$; $4\pi\epsilon_0 = 1$ [5].

II.2 Equation de Schrödinger :

L'état d'un système à M noyaux et N électrons est décrit en mécanique quantique par une fonction d'onde Ψ satisfaisant à l'équation de Schrödinger [13]:

$$H \Psi = E \Psi \quad (\text{II.1})$$

Où H représente l'hamiltonien du système cristallin, Ψ sa fonction propre et E l'énergie propre. La fonction d'onde Ψ dépend de toutes les particules de cristal. L'hamiltonien H contient différentes formes d'énergie :

$$H = T_e + T_n + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad (\text{II.2})$$

Dans cette expression T_e et T_n sont les opérateurs énergie cinétique des noyaux et des électrons qui s'expriment tout deux sous la forme de sommes de contributions individuelles:

$$T_e = \sum_i T_i = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) \quad (\text{II.3})$$

$$T_n = \sum_\alpha T_\alpha = \sum_\alpha \left(-\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \Delta_\alpha \right) \quad (\text{II.4})$$

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

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} \frac{1}{|\vec{R}_k - \vec{R}_l|} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \quad (\text{II.5})$$

$$V_{e-n} = \sum_{i, k \neq i} U_{ik} = -\frac{1}{2} \sum \frac{ZK e^2}{4\pi\epsilon_0 \left| \vec{R}_k - \vec{r}_i \right|} \quad (\text{II.6})$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i, j \neq i} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i, j \neq i} U_{ij} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \left| \vec{r}_i - \vec{r}_j \right|} \quad (\text{II.7})$$

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger (II.1) n'est possible que pour les systèmes hydrogénoides mais dans la plupart des cas, il faut faire recours à des approximations, en particulier à celle de Born-Oppenheimer.

II.3 Densité électronique :

La probabilité de trouver un électron, parmi les N électrons du système, dans un élément de volume $d\vec{r}$ centré sur la position $\vec{r}$ s'exprime comme :

$$N(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.8})$$

Où $n(\vec{r})$ est la densité de probabilité électronique au point $\vec{r}$, définie comme :

$$n(\vec{r}) = N \int |\Psi(\vec{r}s, \vec{r}_2s_2, \dots, \vec{r}_Ns_N)|^2 ds d\vec{r}_2 ds_2 d\vec{r}_2, \dots, ds_N d\vec{r}_N \quad (\text{II.9})$$

La densité de probabilité possède surtout deux propriétés importantes :

$$n(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (\text{II.10})$$

$$\int n(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (\text{II.11})$$

II.4 Densité de paires :

La densité de paires est la probabilité de trouver simultanément deux des N électrons du système dans les éléments de volume $\vec{dr}$ et $\vec{dr}'$: et est notée $p_2(\vec{r}\vec{r}')dr dr'$:

$$P_2(\vec{r}\vec{r}')dr dr' = N(N-1) \int |\Psi(\vec{r}s, \vec{r}'s', \vec{r}_3s_3, \dots, \vec{r}_Ns_N)|^2 ds d\vec{r} ds' d\vec{r}' ds_2 d\vec{r}_2 \dots ds_N d\vec{r}_N \quad (\text{II.12})$$

II.5 Modèle de Thomas-Fermi :

La méthode de Thomas-Fermi repose sur un modèle statistique d'approximation de la distribution électronique autour d'un atome. La base mathématique utilisée est le postulat que les électrons sont distribués d'une manière uniforme dans l'espace des phases, avec deux électrons dans chaque élément de volume h^3 . Pour chaque élément de coordonnées de l'espace volumique d^3r , il est envisageable de remplir une sphère d'impulsion jusqu'à l'impulsion de Fermi :

$$(4/3)\pi p_f^3(r) \quad (\text{II.13})$$

La mise en équation du nombre d'électrons en coordonnées spatiales dans cet espace des phases donne :

$$n(r) = \frac{8\pi}{3h^3} p_f^3(r) \quad (\text{II.14})$$

La résolution de cette équation en P_f et la substitution de P_f dans la formule de l'énergie cinétique classique conduit directement à l'obtention d'une énergie cinétique, représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique :

$$T_{TF}[n] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int n^{5/3}(r) d^3r \quad (\text{II.15})$$

De cette manière, il a été possible de calculer l'énergie d'un atome, en utilisant cette fonctionnelle énergie cinétique combinée avec l'expression classique des interactions noyau-électron et électron-électron qui peuvent elles aussi être exprimées en fonction de la densité électronique :

$$E_{TF}[n] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int n^{5/3}(r) d^3r + \int v_{ext}(r)n(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{II.16})$$

Bien que cela soit une première étape importante, la précision de l'équation de Thomas-Fermi reste cependant limitée, parce que la fonctionnelle énergie cinétique résultante est approximée mais aussi parce que cette méthode ne tient pas compte de l'énergie d'échange, conséquence du principe de Pauli, né de la corrélation électronique. Une fonctionnelle énergie d'échange fut ajoutée par Paul Dirac (1902-1984) en 1930 [14]. Cependant, la méthode de Thomas-Fermi-Dirac reste relativement imprécise pour la plupart des applications, la plus grande source d'erreur provenant de l'écriture de l'énergie cinétique qui peut toutefois être améliorée en y ajoutant la correction proposée en 1935 par Carl von Weizsäcker (1912-2007) qui prend en compte le gradient de la densité électronique dans l'expression de la fonctionnelle énergie cinétique [15]:

$$T_W[n] = \frac{1}{8} \frac{\hbar^2}{m} \int \frac{|\nabla n(r)|^2}{n(r)} \quad (\text{II.17})$$

La méthode de Thomas-Fermi a été notamment utilisée pour les équations d'état des éléments chimiques [16] mais sa portée ne peut être guère plus étendue. Edward Teller (1908-2003) a en effet montré en 1962 que la théorie de Thomas-Fermi était incapable de décrire la liaison moléculaire [17].

II.6 Approximation de Born-Oppenheimer :

Cette approximation se base sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron. Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé, c'est-à-dire que les noyaux seront considérés comme figés. Dans ce contexte, l'énergie cinétique des noyaux est nulle ($\hat{T}_{\text{noy}} = 0$) et l'énergie coulombienne ($\hat{V}_{\text{noy-noy}}$) due à la répulsion entre noyaux devient une constante. Nous passons ainsi, d'un problème pour lequel il nous fallait résoudre l'équation de Schrödinger d'un système à N électrons + M noyaux, à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un

système à N électrons ressentant le potentiel des noyaux (potentiel extérieur, $V_{\text{ext}}=V_{\text{noy-él}}$)

L'hamiltonien ne contient alors que des contributions de types mono-électronique.

($\hat{T}_{\text{él}}$ et $\hat{V}_{\text{noy-él}}$) et biélectronique ($\hat{V}_{\text{él-él}}$) :

Soit :

$$\hat{H}^{\text{élec}} = \hat{T}_{\text{él}} + \hat{V}_{\text{noy-él}} + \hat{V}_{\text{él-él}} \quad (\text{II.18})$$

$$\hat{H}^{\text{élec}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^M \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II.19})$$

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

II.7 Approximation de Hartree-Fock :

En 1930 Fock [18] a montré que les solutions de l'hamiltonien (II.2) violent le principe d'exclusion de Pauli car elles ne sont pas antisymétriques par rapport à l'échange de deux électrons quelconques. L'antisymétrisation de la fonction d'onde électronique s'écrit, en permutant deux électrons par exemple :

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{Ne}) = -\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{Ne}) \quad (\text{II.20})$$

Une telle description obéit donc au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de mêmes nombres quantiques de ne pouvoir occuper simultanément le même état quantique, ainsi qu'à l'indiscernabilité des électrons. Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron i occupe précisément l'état i. Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le Principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un « *déterminant de Slater* »

$$\Phi(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1, \vec{r}_2 \vec{\sigma}_2, \dots \dots \dots \vec{r}_{Ne} \vec{\sigma}_{Ne}) = \frac{1}{\sqrt{Ne!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \overline{\varphi}_1(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) \dots \dots & \overline{\varphi}_1(\vec{r}_{Ne} \vec{\sigma}_{Ne}) \\ \varphi_2(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \overline{\varphi}_2(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) \dots \dots & \overline{\varphi}_2(\vec{r}_{Ne} \vec{\sigma}_{Ne}) \\ \dots & \dots & \dots \\ \varphi_{Ne}(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \overline{\varphi}_{Ne}(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) \dots \dots & \overline{\varphi}_{Ne}(\vec{r}_{Ne} \vec{\sigma}_{Ne}) \end{vmatrix} \quad (\text{II.21})$$

Où σ représente le spin.

La fonction Φ donnée par l'équation (II.20) conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule :

$$\left(-\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + \sum_{j=i}^{Ne} \int d^3 \vec{r}' \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \varphi_i(\vec{r}) - \sum_{j=i}^{Ne} \delta \sigma_i \sigma_j \int d^3 \vec{r}' \frac{\varphi_j(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_j(\vec{r}) = \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.22})$$

Ces équations de Hartree-Fock sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons. Les interactions électrons-électrons produisent des termes d'énergie supplémentaires en plus de ceux de l'approximation de Hartree-Fock (AHF), qui sont appelés termes d'énergie de corrélation selon Wigner [19].

Toute une catégorie de méthodes, dites d'interaction de configurations (CI, *Configuration Interaction*) s'est construite sur cette base. Leur objectif est d'aboutir à une solution exacte de l'équation de Schrödinger. Malheureusement le nombre de configurations croît rapidement avec le nombre d'électrons mis en jeu, ce qui limite la portée des calculs à de tous petits systèmes.

En principe l'AHF pose un problème du fait du caractère non local du potentiel d'échange. De plus, cette méthode ne tient pas compte des effets de corrélation entre électrons de spins antiparallèles.

II.8 La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) décrit un système en considérant la densité $\rho(r)$ comme la grandeur de base. Ainsi, le problème à n électrons est étudié dans l'espace de $\rho(r)$ qui est de dimension 3 au lieu de l'espace de $3n$ de la fonction d'onde. Historiquement, les premières idées dans ce sens furent introduites dans les travaux de Thomas [20] et Fermi [21] en 1927. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée sur la base d'une densité électronique homogène. Notons cependant que la DFT a réellement été établie avec les théorèmes fondamentaux exacts de Hohenberg et Kohn en 1964 [22] qui relient l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

II.8.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de **Hohenberg-Kohn** (1964) [23]. Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes :

II.8.1.a Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

«L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(r)$ pour un potentiel externe $v_{ext}(r)$ donné.» Ce théorème met en évidence une correspondance unique entre le potentiel extérieur et la densité électronique. Puisque celle-ci fixe le nombre d'électrons, alors elle détermine aussi de manière unique la fonction d'onde et par là les propriétés électroniques du système. Ainsi, pour un système donné, l'énergie s'écrit comme suit :

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (\text{II.23})$$

$$\Rightarrow E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(r) dr \quad (\text{II.24})$$

Avec $F_{HK} = T_e[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)]$, qui est la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn contenant l'énergie cinétique et l'énergie potentielle dues à l'interaction répulsive électron-électron.

II.8.1.b Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

Le deuxième théorème fondateur de la DFT s'énonce : « L'énergie atteint son minimum pour la densité réelle. Par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe variationnel » Ce deuxième théorème découle du fait que, La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité de particules de l'état fondamental vérifie :

$$E[\rho_0] = \text{Min } E[\rho] \quad (\text{II.25})$$

Hohenberg et Kohn ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie $E[\rho]$, et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle.

II.8.2 Les équations de Kohn- Sham :

Après la détermination du terme d'échange et de corrélation, il nous reste maintenant de résoudre l'équation de Kohn et Sham :

$$h_{sp} \Phi_j(r) = \varepsilon_i \Phi_j(r) \quad (\text{II.26})$$

Tel que :

$$H_{sp} \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\mu\epsilon_0} \int \frac{p(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc} + V_{ext} \right) \quad (\text{II.27})$$

Est l'hamiltonien de kohn et sham pour une seule particule.

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\mu\epsilon_0} \int \frac{p(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc} + V_{ext} \right) \Phi_i(r) = \epsilon_i \Phi_i(r) \quad (\text{II.28})$$

Les méthodes basées sur la DFT sont classées suivant les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et les orbitales de Kohn et Sham. Plusieurs choix de la représentation sont faits pour minimiser le coût de calcul en termes du temps en maintenant suffisamment la précision. La vitesse du processeur (CPU) joue un rôle dans le calcul scf, si elle est minimale le temps sera plus important. Dans le cas inverse, le temps se réduira. Dans ce mémoire on a choisi un type de représentation, celui de FP(L) APW. La résolution de l'équation de Kohn et Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Donc la résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par le schéma de la [Figure \(II.1\)](#).

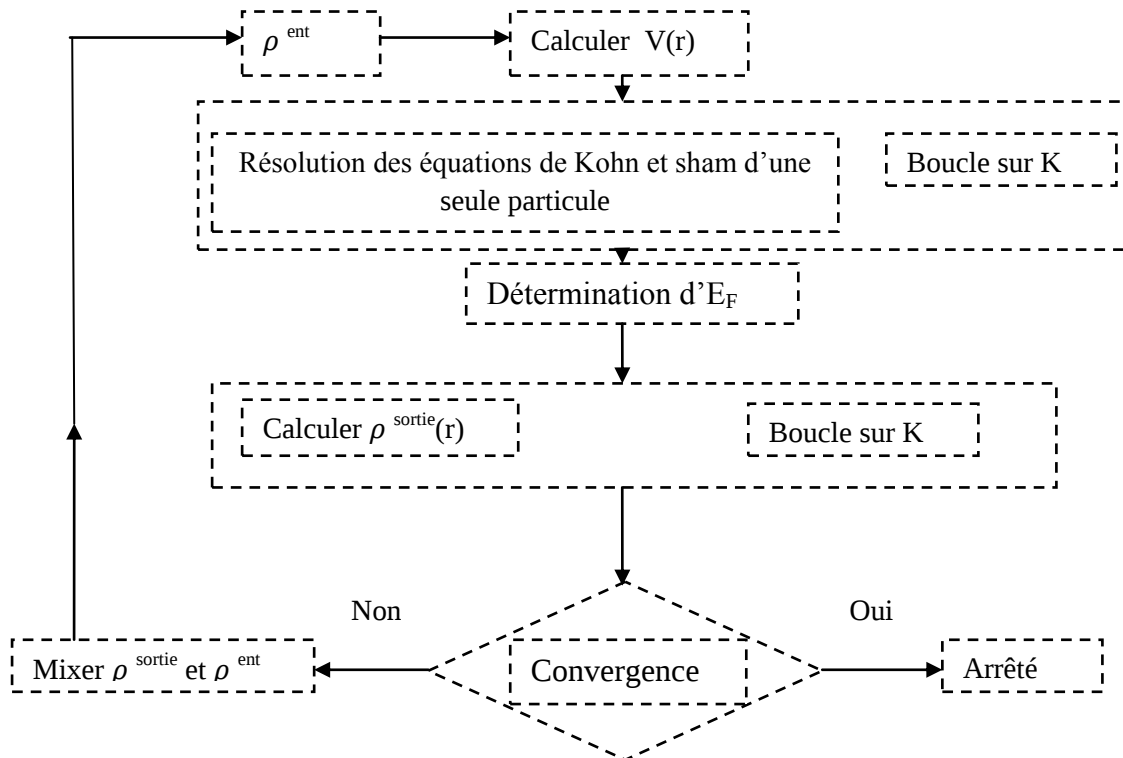


Figure II.1: Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.

II.8.3 La fonctionnelle d'échange-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, résulte de l'antisymétrie 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* [24] le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde Φ .

❖ **La corrélation de coulomb** est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $\left| \frac{1}{r-r'} \right|$. 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, et doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons. L'approche de *Kohn-Sham* [25] 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.

Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

II.8.3.a Approximation de la densité locale (LDA) :

La difficulté principale dans le développement du formalisme de Kohn Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange corrélation. Ils ont utilisé l'approximation locale dite « LDA » [26, 28], cette dernière stipule qu'en première approximation la densité peut être considérée comme étant localement constante. On peut dès lors définir l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho \varepsilon_{xc}(r) d^3 \quad (\text{II.29})$$

Où $\varepsilon_{xc}(r)$ est la contribution à l'énergie d'échange corrélation par électron dans un gaz homogène. Notons qu'elle est fonction de r d'où la localité contrairement à l'échange non local dans HF. La LDA consiste à considérer $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ comme une fonctionnelle locale de la densité électronique $\rho(r)$, c'est-à-dire qu'elle dépend de la densité en r :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_{hom}[\rho(r)] \quad (\text{II.30})$$

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit naturellement à la LSDA où S désigne le spin électronique. Introduire le spin consiste à considérer deux populations $\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$ dans la matrice de densité et à formuler le potentiel dépendant du spin (α) pour l'échange et à la corrélation $v_{xc}^\alpha(r)$, avec $\alpha = \uparrow$ ou $\downarrow$. Le système est décrit par deux fonctions dans un espace à dimensions. ε_{xc} est maintenant fonction des deux spins $\varepsilon_{xc}(\rho^\uparrow(r), \rho^\downarrow(r))$ ainsi définit en l'approximation de la LSDA à l'énergie d'échange - corrélation de la manière suivant :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int d^3r \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow) \quad (\text{II.31})$$

Où $\varepsilon_{xc}^{hom}(\rho^\uparrow, \rho^\uparrow)$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène. L'équation d'onde est réécrite pour les deux canaux de spins :

$$\nabla^2 + v_{eff}^\uparrow(\vec{r}) - \varepsilon_i^\uparrow(\vec{r}) = 0 \quad (\text{II.32})$$

$$\nabla^2 + v_{eff}^\downarrow(\vec{r}) - \varepsilon_i^\downarrow(\vec{r}) = 0 \quad (\text{II.33})$$

Dans les deux équations (II.32) et (II.33) le potentiel effectif ne montre pas une dépendance en spin pour ses composantes de potentiel extérieur et d'interaction électrostatique, mais uniquement pour la contribution d'échange - corrélation :

$$v_{eff}^\downarrow(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \frac{E_{xc}(\uparrow, \downarrow)}{dp^\uparrow(\vec{r})} \quad (\text{II.34})$$

$$v_{eff}^\uparrow(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \frac{E_{xc}(\uparrow, \downarrow)}{dp^\downarrow(\vec{r})} \quad (\text{II.35})$$

On a vu tout le long de cette section que dans son expression la DFT est exacte mais le potentiel effectif comprend le terme v_{ext} qui est loin d'être connu. Dans ce terme l'échange peut être connu exactement car il découle du principe de Pauli mais la corrélation ne peut être obtenue que par la paramétrisation de résultats de calculs de type Monte-Carlo [29] ou dynamique moléculaire. C'est ce type de paramétrisation pour $\varepsilon_{xc}[\rho^\uparrow, \rho^\uparrow]$ tels que ceux anciens de Dirac [30], et Wigner [31] ou d'autre plus récents, ex. Von Barth et Hedin [32], et Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [33]. Ils conduisent tous à des résultats similaires et obtenus avec une précision numérique de ε_{xc} tel que le calcul du terme E_{xc}^{LSDA} suffisamment fiable.

Dans la pratique, la méthode LDA se montre plus performante que les calculs Hartree-Fock. On constate cependant qu'en général cette approximation a tendance à raccourcir les longueurs de liaison dans les molécules et, par conséquent, à surestimer les énergies de liaison. De plus, il est très fréquent que les barrières d'activation des réactions chimiques

soient largement sous-estimées. Les fréquences de vibration sont par contre généralement en bon accord avec l'expérience (l'écart étant souvent inférieur à 5 %).

Depuis 1985 d'énormes efforts ont contribué à l'amélioration des fonctionnelles d'échange-corrélation. Ces travaux ont débouché sur une deuxième génération de fonctionnelles incluant l'inhomogénéité de la densité électronique : ces fonctionnelles prennent donc en compte la densité électronique ainsi que son gradient.

II.8.3.b L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres, elle a été moins exacte avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée de tenir en compte les variations locales de la densité.

Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA (Généralise Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla \rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (\text{II.36})$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla \rho(\vec{r})|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90.

II.8.4 Résolution numérique des équations de Kohn et Sham :

Les méthodes basées sur la DFT, sont classées suivant les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et surtout les orbitales de KS. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le temps de calcul, en maintenant suffisamment la précision. Les orbitales de KS sont données par :

$$\varphi_i(r) = \sum C_{ia} \phi_a(r) \quad (\text{II.37})$$

Où $\varphi_i(r)$ sont les fonctions de base, et les C_{ia} sont les coefficients de l'expansion. L'énergie totale étant variationnelle dans la DFT, la solution self consistante des équations de KS revient à déterminer les C_{ia} , pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. L'énergie est réécrite en utilisant les valeurs propres ϵ_i .

$$E[\rho] = E_{ii}[\rho] + \sum_{occ} \epsilon_i + E_{xc}[\rho] - \int \rho(r) \left(V_{xc}(r) + \frac{1}{2} V_H(r) \right) d^3r \quad (\text{II.38})$$

Références bibliographiques:

- [1] P. Hohenberg et W.Kohn.
- [2] W. Kohn et L.J. Sham.
- [3] D.R. Hartree. The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field: parts i, ii, iii. Proc. Cambridge Phil. Soc., 24 :89, 111, 426, 1928.
- [4] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930).
- [5] P-Yves Prodhomme, Thèse de Doctorat ‘‘ Étude ab initio des alignements de bandes dans Les empilements métal-oxyde-semiconducteur’’ l’Institut National des Sciences Appliquées de Rennes, (2008).
- [6] F. Fischer, M. Keller, T. Gerhard, T. Behr, T. Litz, H. J. Lugauer, M. Keim, G. Reuscher, T. Baron, A. Waag and G. Landwehr //J. App. Phys. Lett. 84: 1650, 1998.
- [7] L.H. Thomas. The calculation of atomic fields. Proc.Cambridge Phil. Roy. Soc., 23:542, 1927.
- [8] K. Wilmers, T. Wethkamp, N. Esser, C. Cobet, W. Richter, V. Wagner, A. Waag, H. Lugauer, F. Fischer, T. Gerhard, M. Keim, and M. Cardona, Phys. Status Solidi B215: 5, 1999.
- [9] E. Fermi. Un methodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell atome. Rend. Accad. Naz. Lincei, 6 :602, 1927.

- [10] P.A.M. Dirac. Note on exchange phenomena in the thomas-fermi atom. Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc., 26:376, 1930.
- [11] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev., 136(3B):B864–B871, Nov 1964. doi: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [12] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys.C 4, 2064 (1971).
- [13] E. Schrödinger, Ann. Physik 84, 361(1926).
- [14] K. Schwarz, CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.13, 211 (1987).
- [15] M. Weinert, E. Wimmer, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 26, 4571 (1982).
- [16] P. Blaha, K. Schwarz, and P. Herzig, Phys. Rev. Lett 54, 1192 (1985).
- [17] S.H. Wei, H. Krakauer, and M. Weinert, Phys. Rev. B 32, 7792 (1985).
- [18] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930).
- [19] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [20] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [21] J. P. Perdew and Y. Wang, phys Rev. B. 45. 13244 (1992).
- [22] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev.Let.77, 3865 (1996).
- [23] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864, (1964).
- [24] E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1001 (1934).
- [25] W. Kohn L.J. Sham, Phys. Rev.140, A1133 (1965).
- [26] J. C. Slater, Phys. Rev. 81,385 (1951).
- [27] J. Callaway and N. H. March, Solid State Physics 38, 135 (1984).
- [28] R. M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics (Plenum, New York) (1985).
- [29] D. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 4264 (1980).
- [30] P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Philos. Soc. 26, 376 (1930).
- [31] E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1002 (1934).
- [32] U. V. Barth, L. Hedin, J. Phys. C 5,1629 (1972). L. Hedin, B. I. Lundqvist. J. Phys.C4, 2064(1971).
- [33] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, Can. J. Phys. 58, 1200 (1980); S. H.Vosko.

CHAPITRE III

LA MÉTHODE DES ONDES PLANES AUGMENTÉES LINÉARISÉES

Pour estimer les propriétés physiques d'un matériau, plusieurs méthodes de calcul qui s'améliorent de plus en plus, ont été mises au service des chercheurs. Parmi lesquelles, sont utilisées pour le potentiel, la densité de charge et la base d'ondes sur laquelle sont développées les fonctions d'onde. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des méthodes les plus précises. Elle a été développée par Andersen, est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater.

III.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW) :

En 1937, J.C. Slater [1] a développé une nouvelle méthode - la méthode des ondes planes augmentées (APW) - dans laquelle il a introduit l'approximation muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. Dans cette approximation, la maille unité est divisée en deux régions. La première est la région près des noyaux atomiques, où le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, c'est-à-dire qu'ils varient fortement. Dans cette région, notée (S), constituée de sphères atomiques de rayon r_s , le potentiel est de symétrie sphérique et les fonctions d'onde sont des fonctions radiales, solutions de l'équation radiale de Schrödinger. La deuxième région est la région interstitielle, notée (I), où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'onde utilisées sont des ondes planes :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\vec{r}) & r \in (S) \\ \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G \exp(i(\vec{K} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) & r \in (I) \end{cases} \quad (\text{III.1})$$

Où C_G et A_{lm} sont les coefficients du développement, Ω est le volume de la maille unitaire et E_l est la solution radiale de l'équation de Schrödinger :

$$\left(\frac{\partial}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) + E_l - r U_l(r) \right) = 0 \quad (\text{III.2})$$

Où E_l est un paramètre et V est la composante sphérique du potentiel dans la sphère. Les fonctions radiales définies par l'équation (III.2) sont automatiquement orthogonales à n'importe quel état du même hamiltonien qui s'annule aux limites de la sphère. L'approximation muffin-tin donne de très bons résultats pour les matériaux compacts (hcp et cfc). Cependant, pour assurer la continuité aux limites des sphères dans la méthode APW, les coefficients A_{lm} ont été définis en fonction des coefficients C_G des ondes planes ; après quelques calculs algébriques, on obtient :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(R)} \sum_G C_G (K + \bar{G}) \cdot R Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{III.3})$$

Où R est le rayon de la sphère, l'origine étant prise au centre de la sphère.

Les coefficients A_{lm} sont alors déterminés par les coefficients des ondes planes C_G et et les paramètres de l'énergie E_l . Ces paramètres sont variationnels dans la méthode APW. Les fonctions individuelles qui sont représentées par l'indice G et qui consistent en des ondes planes dans la région interstitielle et en des fonctions radiales dans les sphères sont appelées ondes planes augmentées (APWs).

La méthode APW ainsi construite présente quelques difficultés :

Si E_l est pris comme un paramètre fixe au lieu d'être variationnel, la méthode APW se résumera simplement à utiliser les fonctions APW comme base. Ceci implique la résolution de l'équation séculaire $(H - \epsilon S)=0$. Mais les fonctions APW ne sont pas orthogonales et ceci entraîne un terme de recouvrement non trivial S . De plus, les fonctions APW ne sont solutions de l'équation de Schrödinger à l'intérieur des sphères qu'à l'énergie E_l . Ceci entraîne un manque de liberté variationnelle qui implique l'impossibilité d'obtenir des énergies à un point fixe k à partir d'une seule diagonalisation ; $E_l(r)$ apparaît dans le dénominateur du coefficient A_{lm} . Cependant, il y a des valeurs du paramètre de l'énergie E_l pour lesquelles

$E_l(r)$ s'annule à la limite de la sphère, causant ainsi un découlement des ondes planes et des fonctions radiales. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes apparaissent près de l'asymptote.

Ainsi, et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par D.D. Koelling et G.O. Arbman [2] et par O.K. Andersen [3]. L'alternative de ce dernier était de représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales et de leurs dérivées, donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

III.2 Ondes planes augmentées linéairement (LAPW) :

La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW) est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW) de Slater par l'introduction de bases qui sont spécialement adaptées au problème. Cette adaptation est réalisée en divisant la maille unitaire **Figures (III.1)** en sphères atomiques non chevauchées centrées sur les sites atomiques. Pour la construction des fonctions de base, l'approximation muffin-tin **Figures (III.2)** est utilisée : le potentiel est supposé avoir une symétrie sphérique à l'intérieur des sphères (région (I)) et constant à l'extérieur (région (II)).

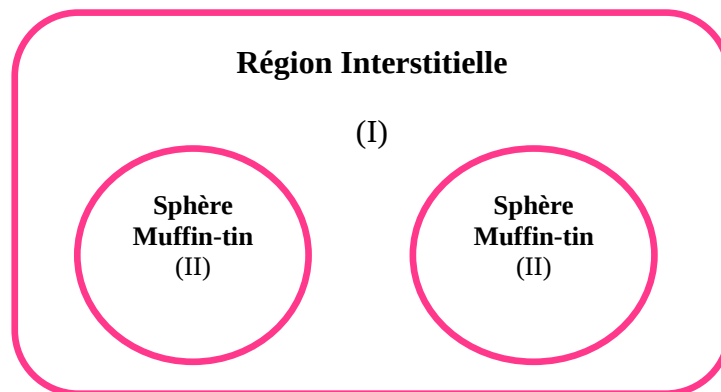


Figure III.1 : Schéma de la partition de la maille unitaire en des sphères atomiques (région (I)) et une région interstitielle (région (II)).

III.2.1 Les fonctions de base :

Dans les sphères atomiques, les solutions pour un potentiel ayant une symétrie sphérique sont des fonctions de base atomiques qui consistent en des combinaisons linéaires des fonctions radiales et de leurs dérivées multipliées par les harmoniques sphériques :

$$\varphi(r) = \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U_l'(r, E_l)] Y_{lm}(r) \quad (\text{III.4})$$

Où $U_l(r, E_l)$ est la solution régulière de l'équation radiale de Schrödinger pour l'énergie E_l choisie près du centre de la bande correspondante avec l comme caractère et $U_l'(r, E_l)$ est la dérivée d' U_l par rapport à l'énergie, prise à la même énergie E_l ; les coefficients B_{lm} sont les coefficients de la dérivée, similaires aux A_{lm} . Les fonctions radiales sont égalées aux valeurs des dérivées des ondes planes aux limites de la sphère. Les ondes planes augmentées de cette façon sont les fonctions de base de la méthode LAPW.

Dans la région interstitielle, un développement en ondes planes est utilisé :

$$\varphi(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G G_G e^{i(G+K)r} \quad (\text{III.5})$$

Où k est le vecteur d'onde, G est le vecteur du réseau réciproque dans la première zone de Brillouin et Ω est le volume de la maille unitaire. Les solutions des équations de Kohn–Sham sont développées sur ces bases de la manière suivante :

$$\psi_i = \sum_n C_n \varphi_n(r) \quad (\text{III.6})$$

III.2.2 Les propriétés des fonctions de base :

Des simplifications sont entraînées par les combinaisons linéaires des fonctions U_l et U_l' à l'intérieur des sphères, les ondes planes linéairement augmentées ont plus de liberté variationnelle que dans la méthode APW car si E_l diffère légèrement de l'énergie de bande ε

une combinaison linéaire peut reproduire la fonction radiale de la méthode APW construite à l'énergie de bande :

$$U_l(\varepsilon, r) = U_l(E_l, r) + (\varepsilon - E_l) U_l'(E_l, r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad \text{(III.7)}$$

La méthode APW reproduit correctement les fonctions d'onde. Le passage vers la méthode LAPW introduit des erreurs de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^2$ sur la fonction d'onde et des erreurs de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^4$ sur l'énergie de bande. Les ondes planes linéairement augmentées (LAPW) forment une « bonne » base et toutes les bandes de valence peuvent être traitées dans une seule fenêtre d'énergie.

III.2.3 Le rôle de la linéarisation :

Avant de détailler la méthode LAPW, il est important de parler du rôle de la linéarisation des énergies E_l . La méthode LAPW dérive de la méthode APW et s'y réduit lorsque E_l est égale à l'énergie de bande ε . Rappelons que les erreurs sur la fonction d'onde sont de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^2$ et celles sur les énergies de bande sont de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^4$. Donc, il semble nécessaire de poser E_l simplement près des centres des bandes d'intérêt pour assurer des résultats raisonnables et d'utiliser l'ordre connu des erreurs pour optimiser le choix de E_l . Alternativement, on peut envisager de calculer l'énergie totale pour plusieurs choix raisonnables d' E_l et de sélectionner celui qui donne l'énergie la plus basse. Bien que ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles ont échoué dans plusieurs autres et la raison de ces échecs est liée à la présence des états de cœur étendus, appelés états de semi-cœur, dans plusieurs éléments, particulièrement les métaux alcalins, les terres rares, les premiers métaux de transition et les actinides.

Les fonctions augmentées sont orthogonales à n'importe quel état de cœur qui est strictement confiné dans les sphères. Or, ce choix n'est jamais satisfait exactement sauf dans

le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l . Comme résultat, il y aura une partie des états de cœur étendus contenus dans les fonctions d'onde de valence. Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états de cœur étendus varient selon le choix d' E_l . Un problème très fréquent rencontré dans cette méthode est le cas où il y a un recouvrement entre les états de la base LAPW et les états du cœur. Ceci introduit de faux états de cœur dans le spectre d'énergie, connus sous le nom de bandes fantômes (*ghost bands*). Ces dernières sont faciles à identifier ; elles ont une très petite dispersion, sont hautement localisées dans les sphères, se produisent au-dessus de la valeur propre de l'état de cœur, apparaissent souvent dans la partie valence du spectre (car les fonctions radiales avec E_l ne sont pas adaptées à représenter la fonction d'onde de semi-cœur) et elles ont le caractère l de l'état du cœur. Néanmoins, elles empêchent les calculs d'aboutir sans une modification d' E_l .

La solution idéale pour les éliminer est d'utiliser un développement d'orbitales locales qui permet un traitement précis des états de cœur et des états de valence dans une seule fenêtre d'énergie, en ajoutant plus de liberté variationnelle pour un l donné.

III.2.4 Solution de l'équation de Poisson :

Le potentiel utilisé dans les équations de Kohn-Sham consiste en un terme d'échange et de corrélation et un terme de Coulomb $V_c(r)$, qui est la somme du potentiel de Hartree $V_H(r)$, et du potentiel nucléaire $V_c(r)$ déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge (électronique et nucléaire) :

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi \rho(r) \quad (\text{III.8})$$

Avec $e^2 = 1$ (système des unités atomiques).

Avec les conditions aux limites, l'intégration de l'équation (III.8) peut être effectuée efficacement dans une petite région. Cependant, en général, la solution dans l'espace réel

n'est pas évidente. En d'autres mots, l'équation de Poisson est diagonale dans l'espace réciproque, donnant la solution triviale :

$$V_c(r) = \frac{4\pi \rho(r)}{G^2} \quad (\text{III.9})$$

Dans la méthode LAPW, $\rho(r)$ contient la densité électronique du cœur qui varie rapidement, alors que le développement de Fourier de $\rho(r)$ ne converge pas. Ainsi, le comportement à courte portée de la densité électronique dans le cœur atomique complique la formulation dans le réseau réciproque, tandis que le caractère à longue portée du potentiel de Coulomb complique l'approche dans l'espace réel. D.R. Hamann [4] et M. Weinert [5] ont développé une méthode hybride. La technique est basée sur trois observations :

- La densité de charge interstitielle est lisse et la partie qui varie rapidement est confinée dans les sphères.
- le potentiel de Coulomb à l'extérieur d'une sphère dépend seulement de la charge à l'extérieur de la sphère et des multi pôles de la charge à l'intérieur de la sphère.
- les ondes planes représentent une description complète de la densité de charge interstitielle puisque la transformée de Fourier de n'importe quelle fonction qui est confinée dans les sphères peut être ajoutée sans que la charge interstitielle change. La procédure est connue comme la méthode de la pseudo-charge : on calcule les multi pôles du développement en ondes planes de la densité de charge interstitielle dans chaque sphère :

$$q_{lm} = \sum_v C_{v,m} \int_0^{R_\alpha} r^{l+2} \rho_v(r) \cdot \delta_{l,l_v} dr \quad (\text{III.10})$$

Où r est la coordonnée radiale $|r - R_\alpha|$, R_α est la position de la sphère en question et R_α est le rayon de la sphère. Les multi pôles de l'onde plane q^{pw} sont calculés par un développement de la fonction de Bessel :

$$e^{iG \cdot r} = 4\pi e^{iG \cdot r_\alpha} \sum_{lm} i^l J_l(|G||r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (\text{III.11})$$

L'intégrale exigée est :

$$\int_0^R r^{1+2} J_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} J_l(GR)}{GR} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{1,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{III.12})$$

On construit ensuite une pseudo-charge égale à la charge originelle dans la région interstitielle, mais qui a les mêmes multi pôles qu'à l'intérieur de chaque sphère. La construction de la pseudo-charge se fait en ajoutant des fonctions lisses qui s'annulent à l'extérieur de la sphère et qui ont des multi pôles égaux à la différence entre les multi pôles de la charge sphérique et ceux des ondes planes originelles. Pour des raisons de simplification, ces fonctions sont choisies ayant une forme polynomiale:

$$\rho_\alpha(r) = \sum_{lm} \frac{1}{R_\alpha^{l+3}} \left(\frac{r}{R_\alpha}\right)^l \left(1 - \frac{r^2}{R_\alpha^2}\right)^N Y_{lm}(r) \quad (\text{III.13})$$

r étant la position par rapport au centre de la sphère. Cette forme a $N-1$ dérivées continues et une transformée de Fourier analytique. Les moments multipolaires $\tilde{q}_{lm}$ sont :

$$\tilde{q}_{lm} = Q_{lm} \frac{r^{(l+3/2)r(N+1)}}{2r^{(l+N+\frac{5}{2})}} \quad (\text{III.14})$$

$$= Q_{lm} \frac{2^N N!(2l+1)!!}{(2l+2N+3)!!} \quad (\text{III.15})$$

Après ajout de la transformée de Fourier de l'équation (III.13) aux coefficients interstitiels des ondes planes, le potentiel de Coulomb V_{pw} est obtenu directement en utilisant les équations (III.16) et (III.17). On synthétise ensuite V_{pw} aux limites de la sphère en un développement d'harmoniques du réseau, dans le but d'intégrer l'équation de Poisson dans

l'espace réel, et cela en utilisant l'équation (III.13). Ceci est fait avec simplicité car les K_v sont orthonormaux :

$$V_{pw}(r) = \sum_{ml} V_{lm}^{pw}(r) Y_{lm}(\tilde{r}) \quad (\text{III.16})$$

$$= \sum_v V_v^{pw}(r) K_v(\tilde{r}) \quad (\text{III.17})$$

$$V_v^{pw}(r) = \sum_m C_{v,m} V_{lm}^{pw}(r) \quad (\text{III.18})$$

Où l correspond à K_v .

En utilisant une approche de la fonction de Green dans l'espace réel, le potentiel dans la sphère est calculé et est donné par :

$$V_v(r) = V_{lm}^{pw}(R) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left(\frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{1-l} \rho_v(r') \right) \times \\ \frac{4\pi r^l}{(2l+1)R^{2l+1}} \int_0^R dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \quad (\text{III.19})$$

Où R dénote le rayon de la sphère, $\rho_v(r')$ est la partie radiale du développement en harmoniques du réseau de la densité de charge. Pour $l=0$, la charge du noyau est incluse dans ρ_0 . Ceci, entraînera un ajout de la contribution du noyau au potentiel du Coulomb.

III.2.5 Le potentiel d'échange et de corrélation :

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire, contrairement au potentiel coulombien. Il doit donc être calculé dans l'espace réel où il est, heureusement, diagonal. La procédure est illustrée par le diagramme de la Figure (III.3). La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier [6,7]. L.F. Mattheiss and D.R. Hamann [8] ont utilisé la formule de Wigner [9] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{xc} = -\rho^{1/3} \left[0.984 + \frac{0.94356 + 8.8963\rho^{1/3}}{\left(1 + 12.57\rho^{1/3}\right)^2} \right] \quad (\text{III.20})$$

À l'intérieur des sphères. La même procédure est appliquée avec des valeurs différentes de ρ et un potentiel à symétrie sphérique.

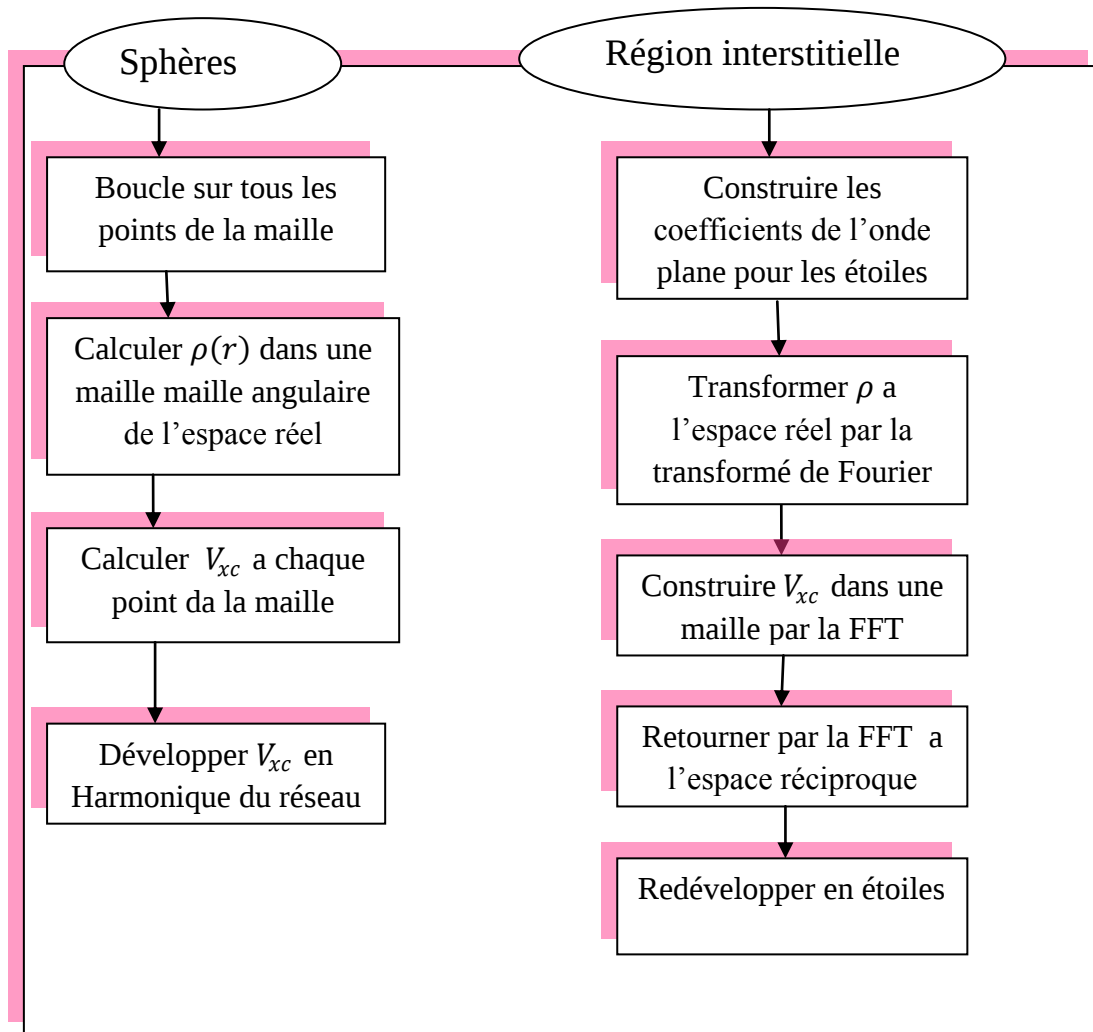


Figure III.2: Diagramme de calcul du potentiel d'échange et de corrélation.

III.2.6 La synthèse des fonctions de base de la méthode LAPW :

Les fonctions de base, ondes planes linéairement augmentées, sont des ondes planes dans la région interstitielle et sont égales aux fonctions radiales à l'intérieur des sphères, avec

la condition que les fonctions de base et leurs dérivées premières soient continues à la limite. Donc, la synthèse des fonctions de base de la méthode LAPW revient à déterminer :

1- les fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r) = 0$.

2- les coefficients a_{lm} et b_{lm} qui satisfont les conditions aux limites.

III.2.6.1 La construction des fonctions radiales non relativistes :

Dans l'application non relativiste, les fonctions radiales $U_{lm}(r)$ sont les solutions de l'équation radiale de Schrödinger dans un potentiel cristallin sphérique :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{III.21})$$

Où $V(r)$ est la partie radiale de l'harmonique du réseau $l=0$ et la condition aux limites $rU_l(0)$ est forcée. En prenant la dérivée et en respectant le caractère linéaire de l'énergie, on obtient :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{III.22})$$

Ces équations différentielles sont résolues dans une maille radiale en utilisant la méthode prédictor-correcteur [10]. Cependant, puisque l'équation (III-20) est linéaire, la norme de $U_l(r)$ est indéterminée et $\dot{U}_l + c U_l$ est considérée une solution, c étant une constante arbitraire. En pratique, il est commode d'appliquer la normalisation suivante :

$$\int_0^{R_\alpha} [rU_l(r)]^2 dr = 1 \quad (\text{III.23})$$

L'orthogonalisation de $U_l(r)$ et de $\dot{U}_l(r)$ se fait par :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (\text{III.24a})$$

Cette condition de normalisation dans la méthode LAPW peut être remplacée par l'équation suivante :

$$R_\alpha^2 = [U'(R_\alpha)\dot{U}_l(R_\alpha) - U_l(R_\alpha)\dot{U}_l'(R_\alpha)] = 1 \quad (\text{III.24b})$$

Avec ce choix, la norme de $U_l(\|\dot{U}_l\|)$ fournit une indication sur l'intervalle dans lequel la linéarisation de l'énergie est une approximation raisonnable. Les erreurs de la linéarisation sont acceptables dans la plupart des cas où l'inégalité $\|\dot{U}_l\| |E_l - \mathcal{E}| \leq 1$ est vérifiée, E étant le paramètre de l'énergie et $\mathcal{E}$ l'énergie de bande. Pour cela, plusieurs options sont disponibles :

- 1- diviser l'intervalle de l'énergie en fenêtres et traiter chaque fenêtre séparément avec le paramètre E_l approprié aux états.
- 2- relaxer la linéarisation en utilisant un développement d'orbitales locales.
- 3- réduire la taille des sphères en réduisant $\|\dot{U}_l\|$.

Les deux premières options sont utilisées communément. La dernière, qui est généralement applicable, provoque une augmentation de la taille des bases qui est souvent interdite dans les codes conventionnels. Ce pendant, les nouvelles utilisations itératives de la méthode LAPW cherchent à augmenter la taille des bases et donc, dans cette méthode, la troisième option peut être une bonne alternative [11].

III.2.6.2 Les fonctions radiales relativistes :

Les corrections relativistes sont importantes seulement quand l'énergie cinétique est grande. Puisque les bandes d'énergie qui ont un intérêt dans les solides sont étroites, ceci signifie que les effets relativistes nécessitent d'être incorporés seulement dans les régions où le potentiel est fortement négatif, près du noyau. Dans la méthode LAPW, ceci signifie que les effets relativistes peuvent être négligés sans risque dans la région interstitielle et les seules

modifications touchent les fonctions radiales dans les sphères et les composantes de l'hamiltonien qui y opèrent.

La modification relativiste consiste à remplacer les équations (III.21) et (III.22) par l'équation de Dirac et sa dérivée par rapport à l'énergie, respectivement, et de retenir les termes relativistes lors de l'évaluation de la contribution de la sphère aux éléments de la matrice hamiltonienne. Cependant, il est pratique de négliger les effets spin-orbite à ce stade (approximation scalaire relativiste) puisque la taille de l'équation séculaire est doublée. Une technique a été présentée par D.D. Koelling et B.N. Harmon [12] pour résoudre l'équation de Dirac dans un potentiel à symétrie sphérique et dans laquelle les effets spin-orbite sont initialement négligés mais peuvent être introduits par la suite. La solution de l'équation de Dirac s'écrit comme suit :

$$\phi_{K\mu} = \begin{bmatrix} g_k & \chi_{k\mu} \\ -if_k & \sigma_r \chi_{K\mu} \end{bmatrix} \quad (\text{III.25})$$

Où k est le nombre quantique relativiste et $\chi_{K\mu}$ représente les deux composantes spinorbite. D.D. Koelling and B.N. Harmon [13] ont utilisé une nouvelle fonction :

$$\phi_K = \frac{1}{2Mc} g'_k \quad (\text{III.26})$$

Où le prime dénote la dérivée radiale, c est la vitesse de la lumière et

$$M = m + \frac{1}{2c^2} (E - V) \quad (\text{III.27})$$

E étant l'énergie et m la masse. En négligeant le terme spin-orbite, la solution est réécrite avec les nombres quantiques habituels lm comme :

$$\phi_{lms} = \left[\frac{i}{2Mc} \sigma_r \left(-g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma \cdot L \right) Y_{lm} \chi_s \right] \quad (\text{III.28})$$

Où χ_S est la composante spin-orbite non relativiste. En posant $P_l = r g_l$ et $Q_l = r C_l$, les équations scalaires relativistes deviennent :

$$P'_l = 2MQ_l + \frac{1}{r}P_l \quad (\text{III.29})$$

$$Q'_l = -\frac{1}{r}Q_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P_l \quad (\text{III.30})$$

Cette dernière équation peut être résolue numériquement de la même façon que l'équation de Schrödinger non relativiste, avec la condition aux limites :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{[l(l+1)+1(\frac{2Z}{c})^2]^{1/2}-1}{2Z/c} \quad (\text{III.31})$$

Le terme spin-orbite peut être inclus en ajoutant $(-V'/4M^2C^2(1+K))$ au membre de droite de l'équation (II.28). La dérivée par rapport à l'énergie est similaire au cas non relativiste:

$$\dot{P}'_l = 2(\dot{M}Q_l + M\dot{Q}_l) + \frac{1}{r}\dot{P}_l \quad (\text{III.32})$$

et

$$\dot{Q}'_l = -\frac{1}{r}\dot{Q}_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] \dot{P}_l - \left[\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1 \right] P_l \quad (\text{III.33})$$

Les composantes g_l et f_l peuvent être déterminées en utilisant les définitions de P_l , Q_l et ϕ_l . Les deux composantes sont utilisées dans la construction de la densité de charge ou pour l'évaluation des éléments de matrice (pour les composantes non sphériques de l'hamiltonien, par exemple). Ainsi la quantité U^2 est remplacée dans l'équation de normalisation (III.21) par le terme $g^2 + f^2$.

III.2.6.3 Les coefficients A_{lm} et B_{lm} :

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées premières d'être

continues aux limites des sphères muffin-tin. Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle :

$$\varphi_n (K_n) = \Omega^{-\frac{1}{2}} \exp i k_n r \quad (\text{III.34})$$

Avec $K_n = K + K_n$ et s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques dans les sphères muffin-tin :

$$\varphi (K_n) = \sum [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E_l) Y_{lm}(r)] \quad (\text{III.35})$$

Dans l'équation (III.34), Ω est le volume de la maille, k est le vecteur d'onde et K_n est un vecteur du réseau réciproque. À l'opposé du formalisme de la méthode APW standard, dans laquelle l'énergie E_l est constante, la méthode LAPW permet de choisir des valeurs différentes du paramètre E_l suivant la valeur du moment cinétique. La condition aux limites à la surface de la sphère muffin-tin permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh :

$$\varphi (K_n, R_\alpha) = 4 \pi \Omega^{-\frac{1}{2}} \sum_{lm} i^l j_l(K_n, R_\alpha) Y_{lm}(K_n) Y_{lm}(R_n) \quad (\text{III.36})$$

En tenant compte de la continuité du moment cinétique, on obtient :

$$A_{lm}(K_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{ml}^*(K_n) a_l(K_n) \quad (\text{III.37})$$

$$a_l(K_n) = \frac{\dot{U}_l\left(\frac{d}{dr}\right) j_l(K_n R_\alpha) - \left(\frac{d\dot{U}_l}{dr}\right) j_l(K_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[\left(\frac{dU_l}{dr}\right) \dot{U}_l - U_l \left(\frac{d\dot{U}_l}{dr}\right) \right]} \quad (\text{III.38})$$

$$B_{lm}(K_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}(K_n) b_l(K_n) \quad (\text{III.39})$$

$$b_l(K_n) = \frac{\left(\frac{dU_l}{dr}\right) j_l(K_n R_\alpha) - U_l\left(\frac{d}{dr}\right) j_l(K_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[\left(\frac{dU_l}{dr}\right) \dot{U}_l - U_l \left(\frac{d\dot{U}_l}{dr}\right) \right]} \quad (\text{III.40})$$

Compte tenu de l'équation (III.24b), les équations (III.37→III.40) deviennent :

$$A_{lm}(K_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{ml}^*(K_n) a_l(K_n) \quad (\text{III.41})$$

$$a_l(K_n) = [\dot{U}_l j'_l(n) - \dot{U}'_l j_l(n)] \quad (\text{III.42})$$

$$B_{lm}(K_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}(K_n) b_l(K_n) \quad (\text{III.43})$$

$$b_l(K_n) = [U'_l j_l(n) - U_l j'_l(n)] \quad (\text{III.44})$$

Où $j_l(k_n R_\alpha)$ est remplacé par $j_l(n)$. Cette procédure dans la méthode LAPW a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaissait dans la méthode APW.

III.3 La méthode APW+lo :

Le problème rencontré dans la méthode APW concernait la dépendance de la base vis à vis de l'énergie. Cette dépendance a été éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, de sorte que les méthodes APW et LAPW+LO sont toutes les deux caractérisées par une limitation importante. Sjöstedt, Nordström et Singh [13] ont récemment apporté une amélioration supplémentaire en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode (LAPW+LO) mais qui ne requiert malgré tout qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant maintenant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Etant donné qu'il a été démontré précédemment qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

III.4 Le code wien2k :

Dans cette section on va présenter l'architecture et les différents programmes qui s'exécutent lors d'un calcul auto-cohérent effectué avec le code Wien2k. En partant d'une densité initiale définie à partir d'une somme de densités atomiques, Wien2k va donc exécuter une série de programmes pour converger (fonction auto-cohérente). Tout d'abord les différents potentiels vont être générés à partir de la densité électronique (programme lapw0), les fonctions d'onde sont ensuite développées sur la base d'ondes planes augmentées et les valeurs propres sont trouvées par diagonalisation (lapw1). Enfin, le code détermine la densité de charge des électrons de valence et une énergie du niveau de Fermi (lapw2), ainsi que la densité de charge des états de cœur (1core). La succession de ces programmes constitue une itération. Chaque itération se termine par le programme mixer qui va réunir les densités de charge pour les électrons de cœur, du semi-cœur et de valence pour chaque type de spin (dans le cas d'un calcul polarisé en spin, lapw1, lapw2 et 1core sont exécutés indépendamment pour chaque type de spin). **Figures (III.3)**

Les vecteur $\vec{K}$ qui déterminent la base d'ondes planes dans la région (I) sont choisis dans une sphère de rayon K_{max} . Le paramètre $Rmin.K_{max}$ permet donc de définir la taille de la base. Enfin, il est nécessaire d'échantillonner la première zone de Brillouin avec un nombre de vecteurs de Bloch assez important. Du calcul auto-cohérent, il est possible grâce à Wien2k d'avoir accès à diverses propriétés physiques (forces, moments magnétiques, énergie totale...) ainsi que à des tracés de différents spectres (les densités d'états DOS, la structure de bandes.....).

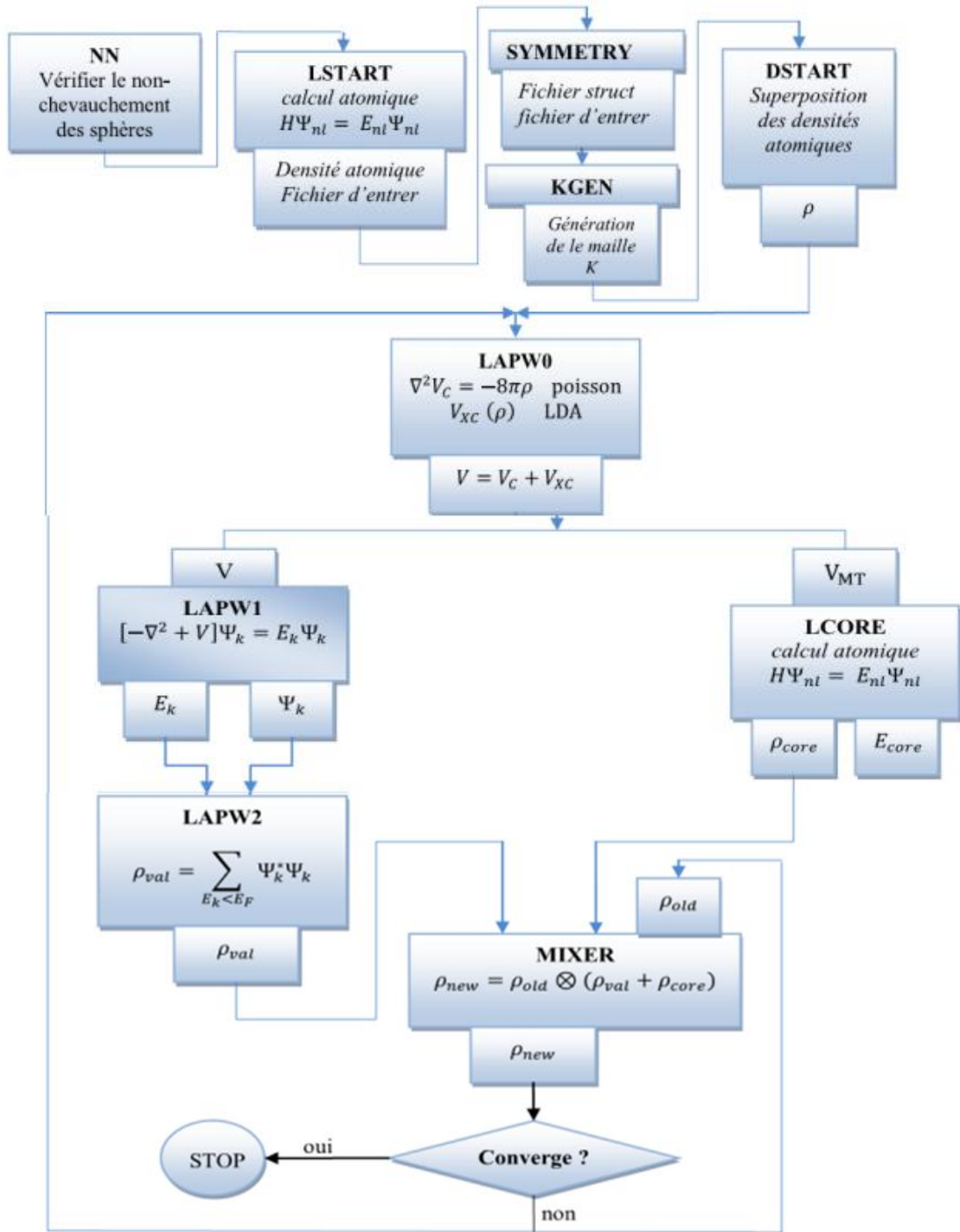


Figure III.3: Organisation des programmes dans Wien2K.

Références bibliographiques:

- [1] P. Hohenberg et W.Kohn.
- [2] W. Kohn et L.J. Sham.
- [3] D.R. Hartree. The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field: parts i, ii, iii. Proc. Cambridge Phil. Soc., 24 :89, 111, 426, 1928.
- [4] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930).
- [5] P-Yves Prodhomme, Thèse de Doctorat “ Étude ab initio des alignements de bandes dans les empilements métal-oxyde-semiconducteur” l’Institut National des Sciences Appliquées de Rennes, (2008).
- [6] F. Fischer, M. Keller, T. Gerhard, T. Behr, T. Litz, H. J. Lugauer, M. Keim, G. Reuscher, T. Baron, A. Waag and G. Landwehr //J. App. Phys. Lett. 84: 1650, 1998.
- [7] L.H. Thomas. The calculation of atomic fields. Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc., 23:542, 1927.
- [8] K. Wilmers, T. Wethkamp, N. Esser, C. Cobet, W. Richter, V. Wagner, A. Waag, H. Lugauer, F. Fischer, T. Gerhard, M. Keim, and M. Cardona, Phys. Status Solidi B215: 5, 1999.
- [9] E. Fermi. Un methodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell atome. Rend. Accad. Naz. Lincei, 6 :602, 1927.
- [10] P.A.M. Dirac. Note on exchange phenomena in the thomas-fermi atom. Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc., 26:376, 1930.
- [11] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev., 136(3B):B864–B871, Nov 1964. doi : 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [12] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C4, 2064 (1971).
- [13] J. P, Perdew and Y. Wang, phys Rev. B. 45.13244 (1992).

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSIONS

L'Étude des propriétés physico-chimiques des matériaux pérovskites représente actuellement un axe de recherche très important pour de nombreux chercheurs grâce à leurs importances industrielle et technologique [1]. Ces composés ont été découverts dans les montagnes de l'Oural russe par Gustav Rose en 1839 et ont été nommés d'après le minéralogiste russe Lev Perovski (1792–1856) [2]. La structure pérovskite est tout ce qui a la forme générique ABO_3 , la structure cristallographique du vrai minéral $CaTiO_3$.

En raison de leurs comportements structuraux, magnétiques, optoélectroniques et leurs sensibilités aux changements de la pression et de la température, ces matériaux trouvent de multiples applications : ils sont utilisés principalement dans les systèmes photovoltaïques à haut rendement [3], la génération d'énergie thermique [3], des conducteurs ioniques dans les piles à combustible, les capteurs [3] et comme matériaux catalytiques [3], etc....

IV.1 Détails de calculs :

Cette partie de la thèse présente les résultats de calcul des propriétés structurales, la détermination des propriétés élastiques par l'étude de la stabilité mécanique, les propriétés électroniques et thermodynamiques des matériaux pérovskites $BaThO_3$, $BiAlO_3$, $BiGaO_3$, $LaGaO_3$, $PbTiO_3$, $SnAlO_3$ et $SrCoO_3$. A cet effet, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) implémentée dans le code WIEN2k [4].

Pour assurer une précision des résultats dans un temps relativement raisonnable, le choix des paramètres d'entrée doit être optimal. Pour certains paramètres, ce choix a été effectué par un test de convergence, alors que pour d'autres, il était basé sur une valeur proche de celle de limite.

Pour cette méthode, le choix des rayons muffin-tin est important pour les différents atomes qui forment les différentes pérovskites choisies, car il représente la limite entre deux

régions de l'espace, où les potentiels et les fonctions d'ondes sont construits de façons différentes (Voir Chapitre III). Les valeurs choisies pour ce paramètre sont regroupées dans le **Tableau. IV.1**. Un autre paramètre de grande importance dans notre calcul est $RK_{\max}$. Ce dernier représente une limite pour le nombre des ondes planes utilisées dans les calculs. Plus ce paramètre est large plus le nombre des ondes planes est large ce qui augmente la précision des résultats et par conséquent, augmente considérablement le temps de calcul. Sa valeur limite la plus raisonnable pour la méthode FP-(L) APW+lo [5] est de 9. Pour les fonctionnelles d'échange-corrélation, l'utilisation de GGA Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [6] est connue par ses performances, notamment pour la prédiction des propriétés qui ont une relation avec celles des structurales. Une autre version a été proposée dans le but d'améliorer les résultats de cette dernière, c'est la version pour les solides GGA-PBEsol [6]. Cependant, selon plusieurs travaux antérieurs, elle n'est efficace que pour certaines familles de matériaux. Dans notre cas, le choix de ces deux fonctionnels est motivé par leurs succès dans la prédiction des propriétés structurales et élastiques des pérovskites, aussi, ce travail représente un test sur leurs performances. Le maillage de la zone de Brillouin irréductible (IBZ) [7] est aussi important, il est basé sur un test de convergence. Les différents paramètres choisis ou optimisés sont illustrés dans **Tableau. IV.1** avec la configuration électronique de chaque atome.

Tableau. IV.1 : Nombre de K-Points, $RK_{\max}$ et les rayons muffin-tin R_{MT} choisis pour les paramètres d'entrée.

Composé	$RK_{\max}$	K-Points	Configuration Electronique	R_{MT} (a.u)
BaThO₃	8.5	1500	Ba:[Xe] 6s ²	2.50
			Th:[Rn] 7s ² 6d ²	2.35
			O:[He] 2s ² 2p ⁴	1.78
BiAlO₃	8.5	1500	Bi:[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ³	2.50
			Al:[Ne] 3s ² 3p ¹	1.75
			O:[He] 2s ² 2p ⁴	1.71
BiGaO₃	8.5	1500	Bi:[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ³	2.30
			Ga:[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ¹	1.95
			O:[Xe] 2s ² 2p ⁴	1.60
LaGaO₃	8.5	1500	La:[Xe] 5d ¹ 6s ²	2.50
			Ga:[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ¹	1.89
			O:[He] 2s ² 2p ⁴	1.71
PbTiO₃	8.5	1500	Pb:[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ²	2.50
			Ti:[Ar] 4s ² 3d ²	1.89
			O:[He] 2s ² 2p ⁴	1.71
SnAlO₃	8.5	1500	Sn:[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	2.50
			Al:[Ne] 3s ² 3p ¹	1.71
			O:[He] 2s ² 2p ⁴	1.71
SrCoO₃	8.5	3000	Sr:[Kr] 5s ²	2.20
			Co:[Ar] 4s ² 3d ⁷	2.00
			O:[He] 2s ² 2p ⁴	1.90

IV.2 Propriétés structurales :

Pour une étude approfondie des propriétés physiques de notre plan de travail, il est nécessaire de connaître les propriétés structurales des différentes pérovskites car elles représentent une clé de départ pour n'importe quel calcul basé sur les méthodes ab-initio. Nous rappelons que les pérovskites choisies dans ce travail, ont toutes des structures cubiques de groupe d'espace Pm-3m. De ce fait, la détermination de leurs propriétés structurales est basée sur une méthode très connue, qui consiste à évoluer le volume de la maille élémentaire au voisinage de son volume d'équilibre statique en fonction de son énergie totale $E=F(V)$. On note que pour $SrCoO_3$, cette étude a été effectuée dans sa phase magnétique « ferromagnétique » car, il a été trouvé antérieurement que ce matériau est ferromagnétique, tandis que les autres pérovskites ont été étudiées dans leur phase non-magnétique car elles

sont non-magnétiques dans leur phase cubique. L'ajustement des variations $E=F(V)$ permet de déterminer plusieurs paramètres structuraux qui ont une très grande importance, tels que le paramètre de réseau (a_0), le module de compressibilité (B_0), ainsi que sa dérivée par rapport à la pression (B'). Plusieurs équations d'états ont été proposées pour l'ajustement de ces variations afin de déterminer tous ces derniers paramètres. Dans notre travail, on a utilisé l'équation de Murnaghan [8] qui est très connue, elle est donnée par l'expression suivante :

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

Toutes les variations $E=F(V)$ pour les différentes pérovskites étudiées dans ce travail sont montrées dans les **Figures (IV.2→IV.7)**.

Toutes les valeurs obtenues pour le paramètre de réseau (a_0), le module de compressibilité (B_0), sa dérivée par rapport à la pression (B') et l'énergie totale en utilisant les deux fonctionnelles «GGA-PBE et GGA-PBESol» sont regroupées dans le **Tableau IV.2**. A partir des résultats trouvés, on peut constater clairement que les valeurs obtenues de la constante de réseau (a_0) sont généralement en très bon accord avec ceux trouvées antérieurement. Néanmoins, pour les pérovskites non-magnétiques, la fonctionnelle GGA-PBESol a donné des valeurs plus proches de celles de l'expérimental en comparaison avec celles obtenues par la fonctionnelle GGA-PBE, tandis que pour le composé SrCoO_3 , on note le contraire. On note aussi l'absence des résultats expérimentaux pour la plus part des pérovskites étudiées. Ces remarques confirment ce qu'on a mentionné auparavant, que la fonctionnelle GGA-PBESol doit être testée pour pouvoir l'utiliser et avoir de bons résultats. Vu cette différence, il a été décidé d'adopter les deux fonctionnelles pour le traitement du reste des propriétés de ce travail.

Pour le module de compressibilité ainsi que sa dérivée par rapport à la pression, on note l'absence de résultats expérimentaux pour tous les composés pérovskites étudiées.

D'autre part, pour une pérovskite donnée, les valeurs trouvées par les deux fonctionnelles sont dispersées mais généralement en accord avec les résultats théoriques trouvés. On note l'absence de toutes les valeurs de comparaison pour l'énergie totale de la maille élémentaire.

Tableau IV.2 : Paramètre de réseau d'équilibre a_0 (Å), le module de compressibilité B_0 (GPa) sa première dérivée B' et l'énergie totale de la maille élémentaire E_0 (eV) des composés BaThO₃, BiAlO₃, BiGaO₃, LaGaO₃, PbTiO₃, SnAlO₃ et SrCoO₃.

Composé	Références	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'	E_{tot}
BaThO ₃	GGA-PBE	4.599	111.59	4.2453	-69783.250531
	GGA-PBEsol	4.550	120.43	4.1931	-69804.310833
	Expérience	4.480 ^a	--	--	--
	Théorie	4.550 ^a 4.430 ^a	124.0 ^a 124.34 ^a	2.4100 ^a --	--
BiAlO ₃	GGA-PBE	3.798	187.774	4.4632	-44086.784223
	GGA-PBEsol	3.758	203.862	4.6329	-44100.607290
	Expérience	--	--	--	--
	Théorie	3.724 ^b 3.775 ^c 3.750 ^d	208.5 ^c 188.5 ^c 218.9 ^c	4.14 ^c 4.27 ^c 4.36 ^d	--
BiGaO ₃	GGA-PBE	3.905	171.6521	4.8509	-47502.962722
	GGA-PBEsol	3.857	189.9153	4.1902	-47487.166277
	Expérience	--	--	--	--
	Théorie	3.905 ^e 3.821 ^e 3.830 ^e	206.6 ^e 178.6 ^e 208.8 ^e	4.67 ^e 3.91 ^e 4.57 ^e	--
LaGaO ₃	GGA-PBE	3.919	175.8939	4.6338	-21335.640735
	GGA-PBEsol	3.870	195.7944	5.0014	-21324.753654
	Expérience	--	--	--	--
	Théorie	3.874 ^f 3.910 ^f 3.870 ^f 3.875 ^g	177.2706 ^f 195.7944 ^f --	4.2427 ^f 4.2397 ^f --	-21335.5818 ^g -21332.3096 ^g --
PbTiO ₃	GGA-PBE	3.974	187.7748	4.5883	-44016.915578
	GGA-PBEsol	3.927	193.2285	4.9676	-44002.369843
	Expérience	3.95 ^h	--	--	--
	Théorie	3.98 ⁱ 3.980 ^j 4.010 ^j	182 ^h 174.2565 ^j 172.0036 ^j	--	--
SnAlO ₃	GGA-PBE	3.750	173.8196	4.6328	-13295.692698
	GGA-PBEsol	3.710	173.0346	4.8070	-13295.690585
	Expérience	--	--	--	--
	Théorie	3.750 ^k 3.670 ^l 3.720 ^l	218.55 ^l 77.34 ^l	4.5 ^k --	--
SrCoO ₃	GGA-PBE	3.8376	149.1275	4.9591	-130538.271076
	GGA-PBEsol	3.7784	172.2592	4.8959	-130433.648398
	Expérience	3.8550 ^m 3.8246 ⁿ 3.835 ^o	--	--	--
	Théorie	3.833 ^p 3.740 ^q 3.8038 ^r 3.833 ^s 3.78 ^t 3.842 ^u	150.20 ^p 176.1351 ^t --	5.3206 ^t --	--

^aRef[9], ^bRef[10], ^cRef[11], ^dRef[12], ^eRef[13], ^fRef[14], ^gRef[15], ^hRef[16], ⁱRef[17], ^jRef[18], ^kRef[19],
^lRef[20], ^mRef[21], ⁿRef[22], ^oRef[23], ^pRef[24], ^qRef[25], ^rRef[26], ^sRef[27], ^tRef[28], ^uRef[29].

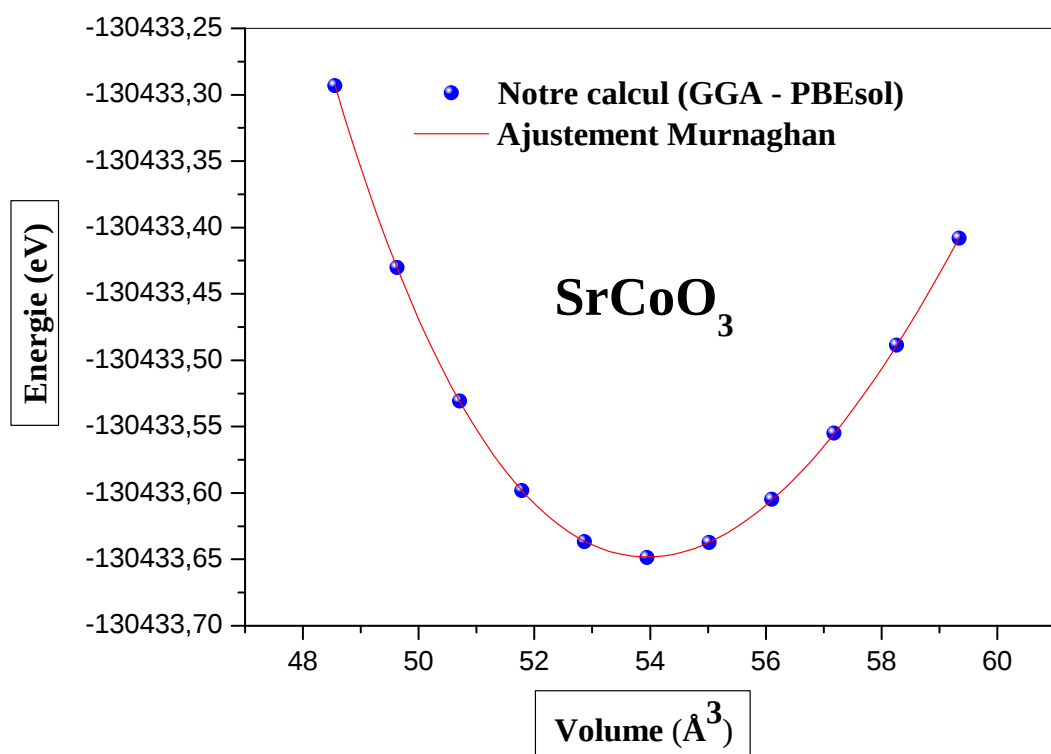
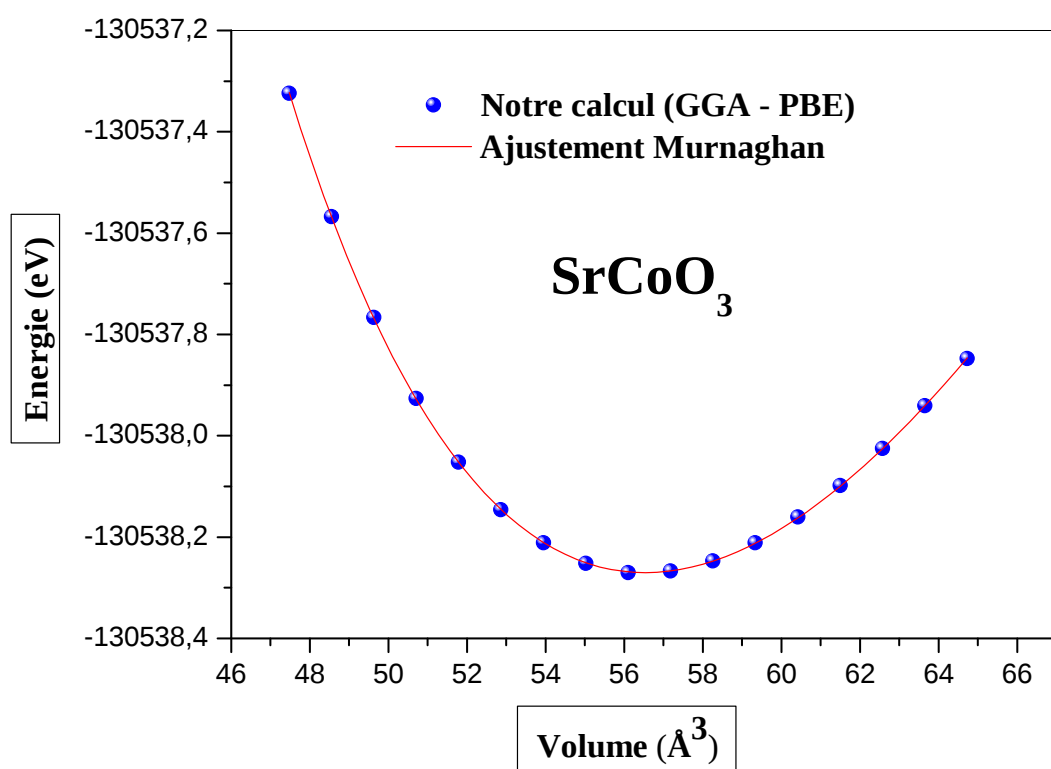


Figure IV.1: Variations de l'énergie totale en fonction du volume du composé SrCoO₃ obtenues par GGA-PBE et GGA-PBEsol.

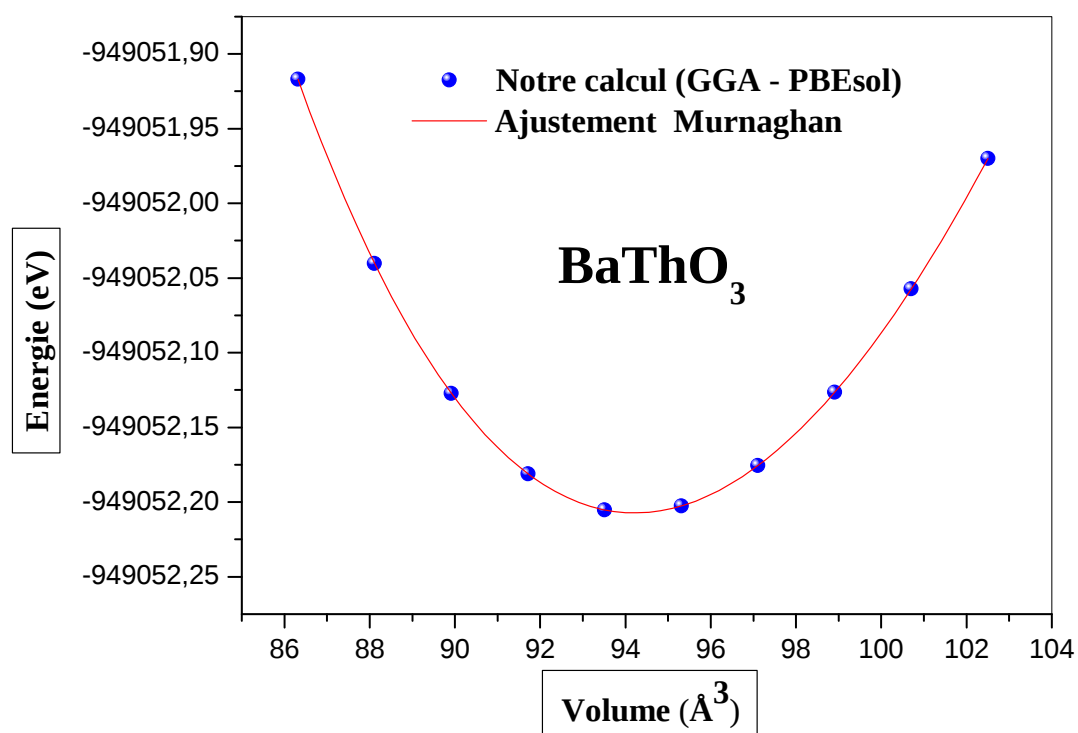
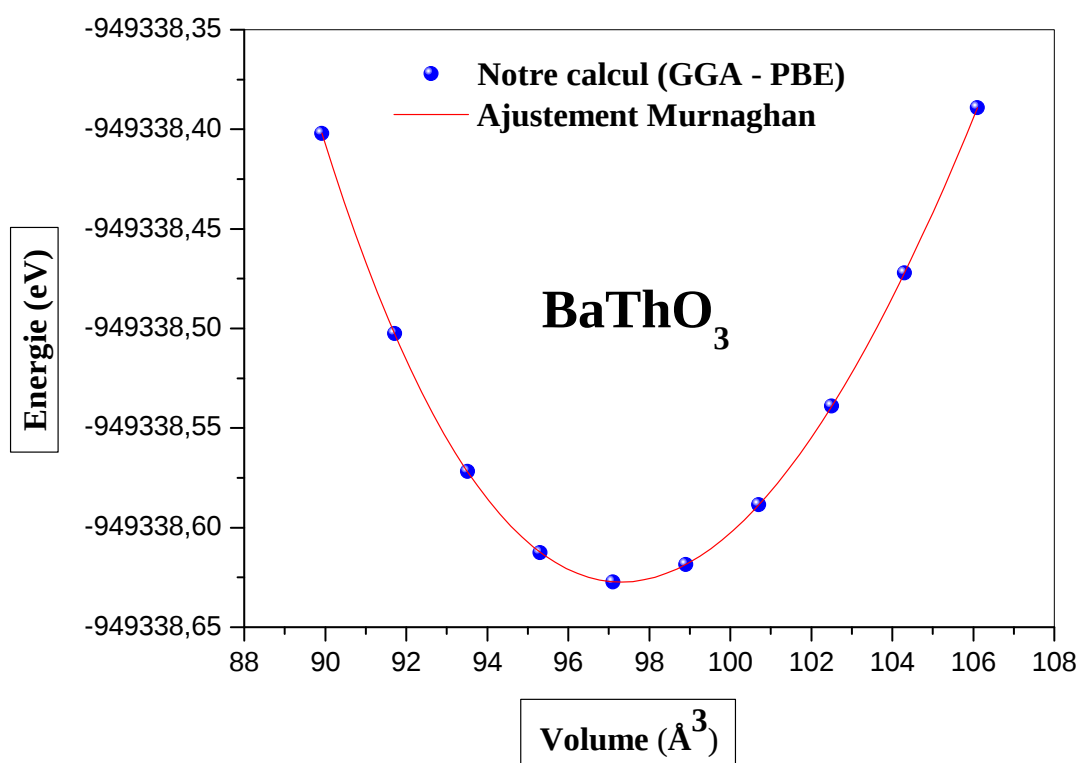


Figure IV.2: Variations de l'énergie totale en fonction du volume du composé BaThO₃ obtenues par GGA-PBE et GGA-PBEsol.

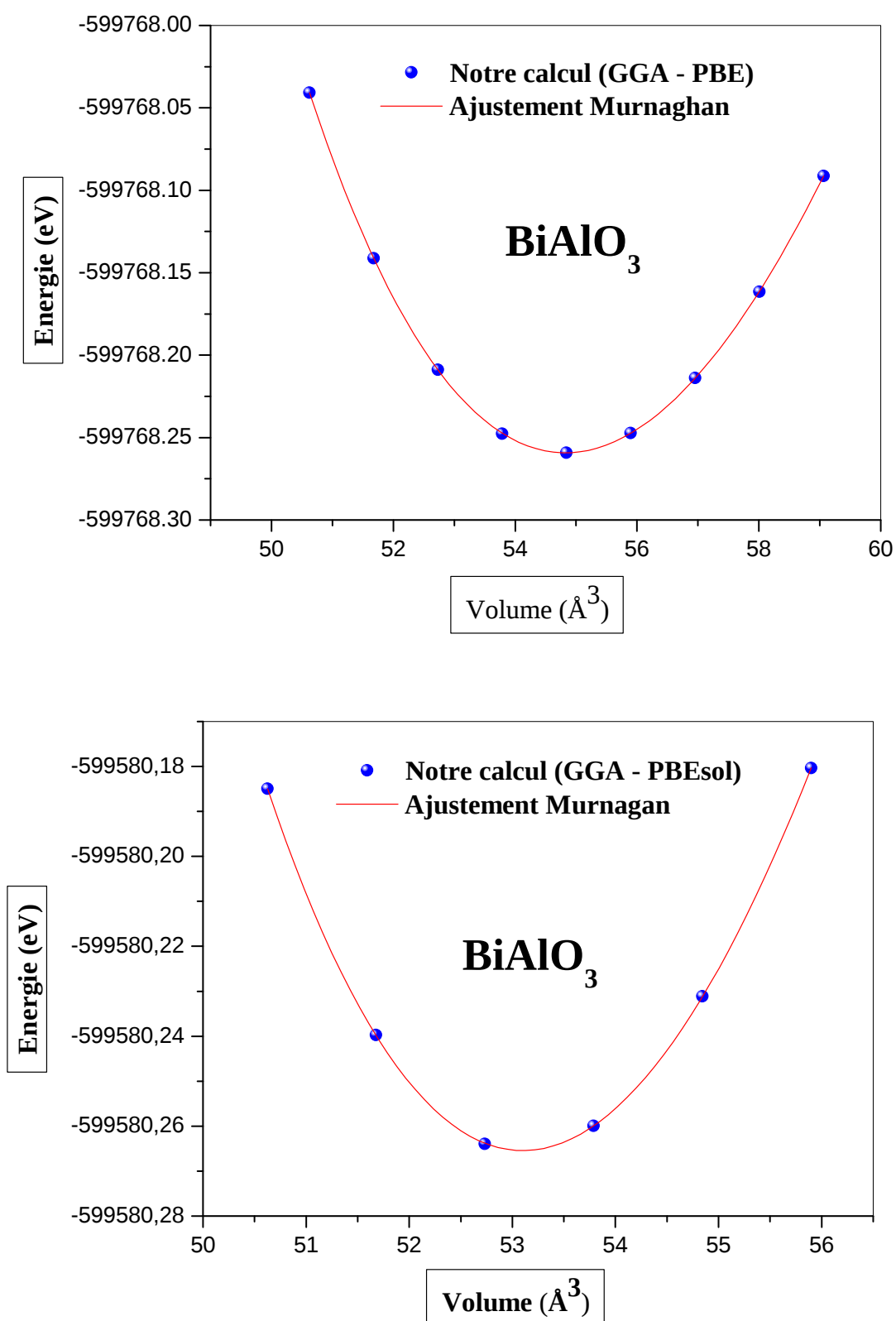


Figure IV.3: Variations de l'énergie totale en fonction du volume du composé BiAlO_3 obtenues par GGA-PBE et GGA-PBEsol.

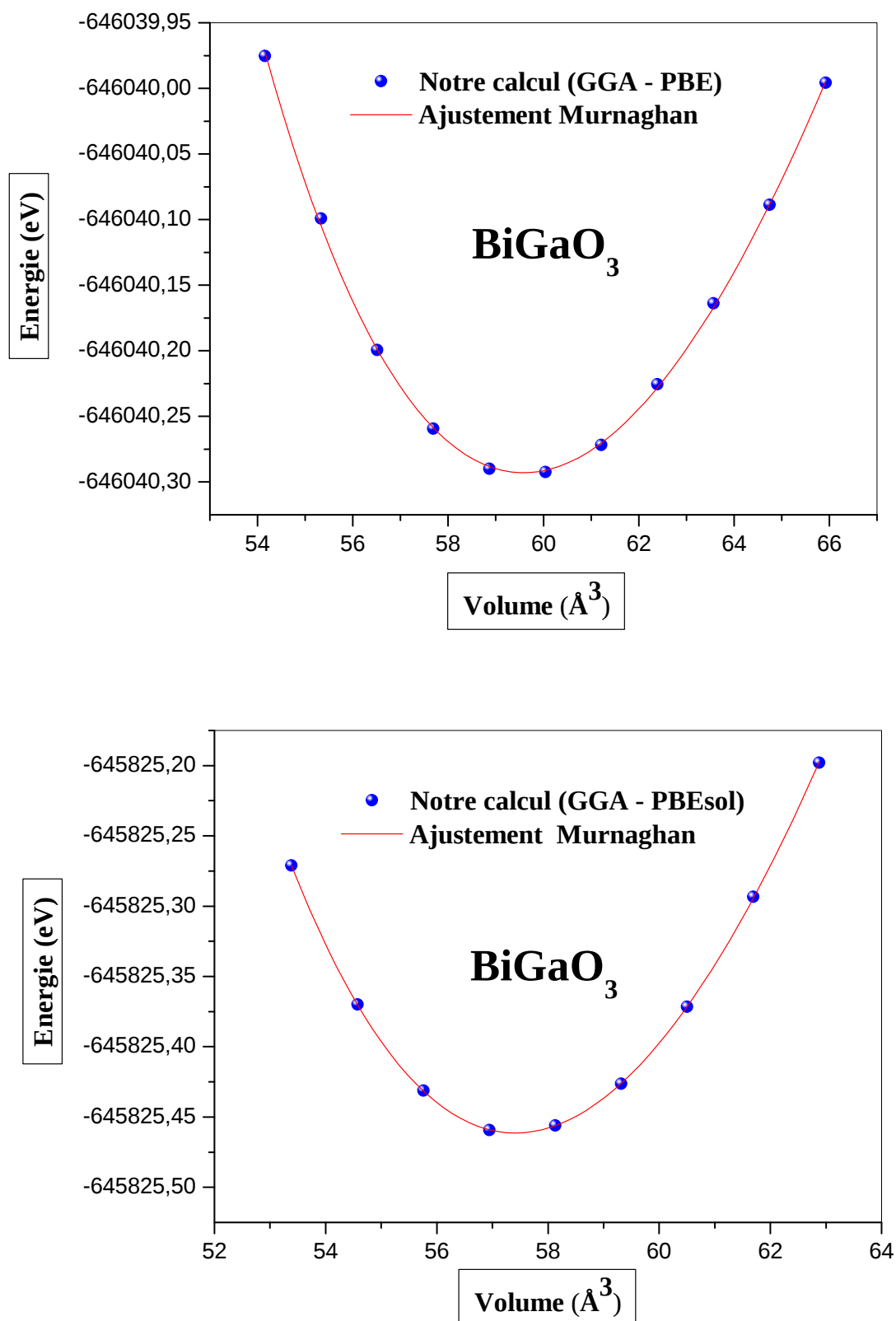


Figure IV.4: Variations de l'énergie totale en fonction du volume du composé BiGaO_3 obtenues par GGA-PBE et GGA-PBEsol.

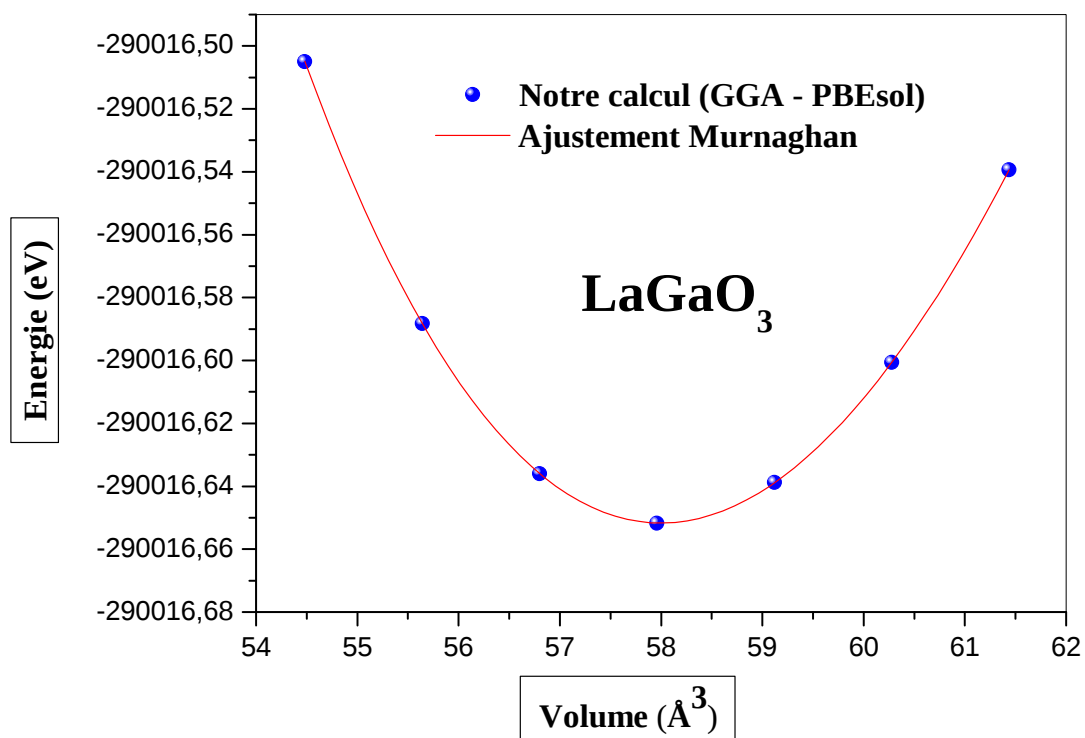
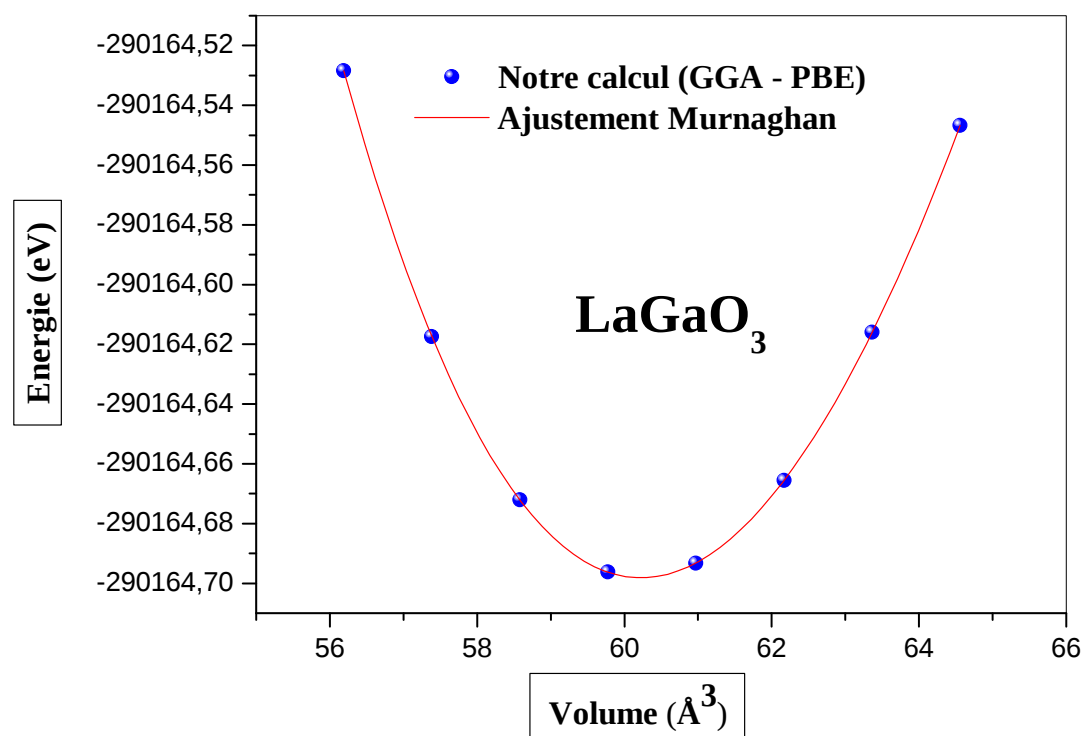


Figure IV.5: Variations de l'énergie totale en fonction du volume du composé LaGaO₃ obtenues par GGA-PBE et GGA-PBEsol.

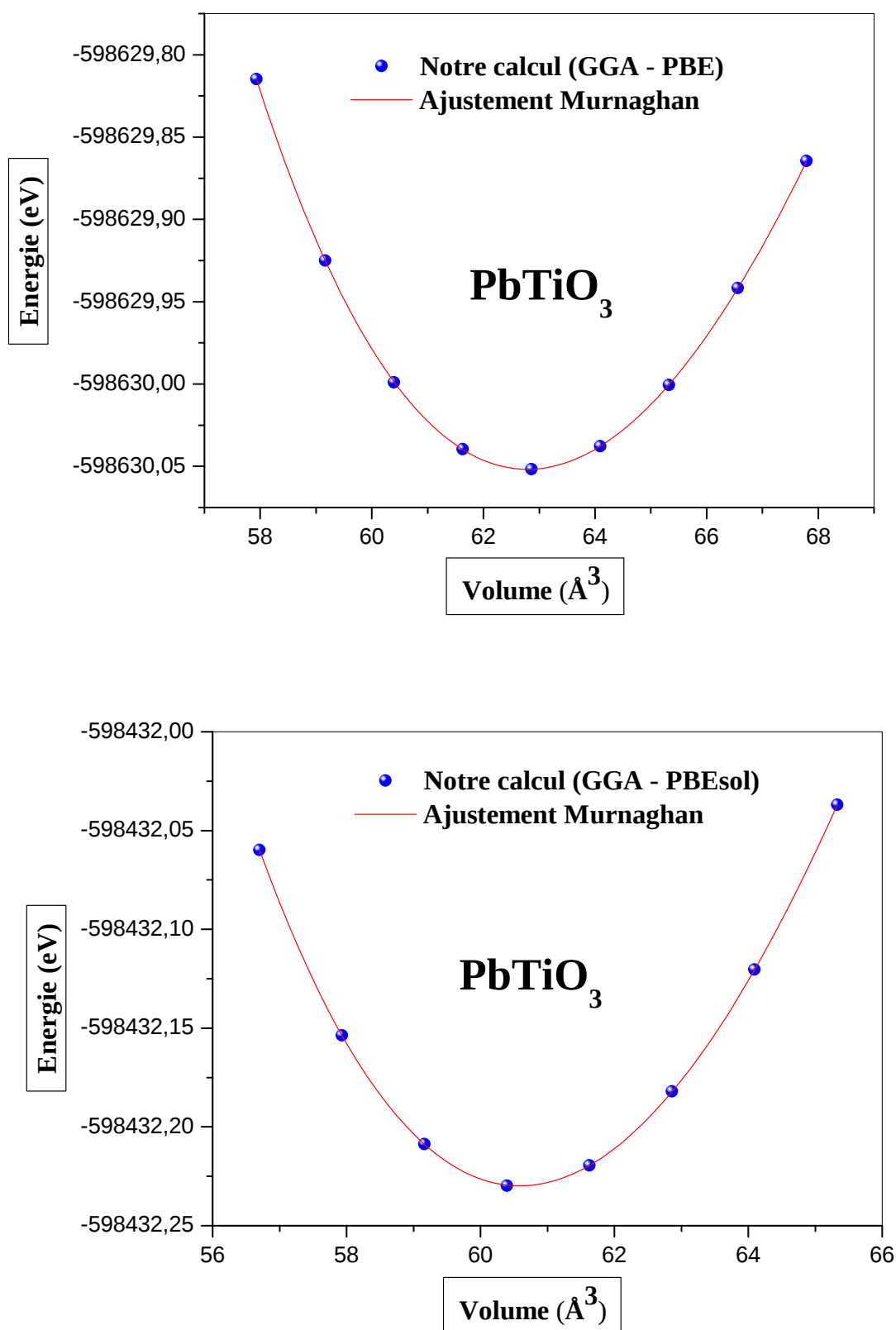


Figure IV.6: Variations de l'énergie totale en fonction du volume du composé PbTiO_3 obtenues par GGA-PBE et GGA-PBEsol.

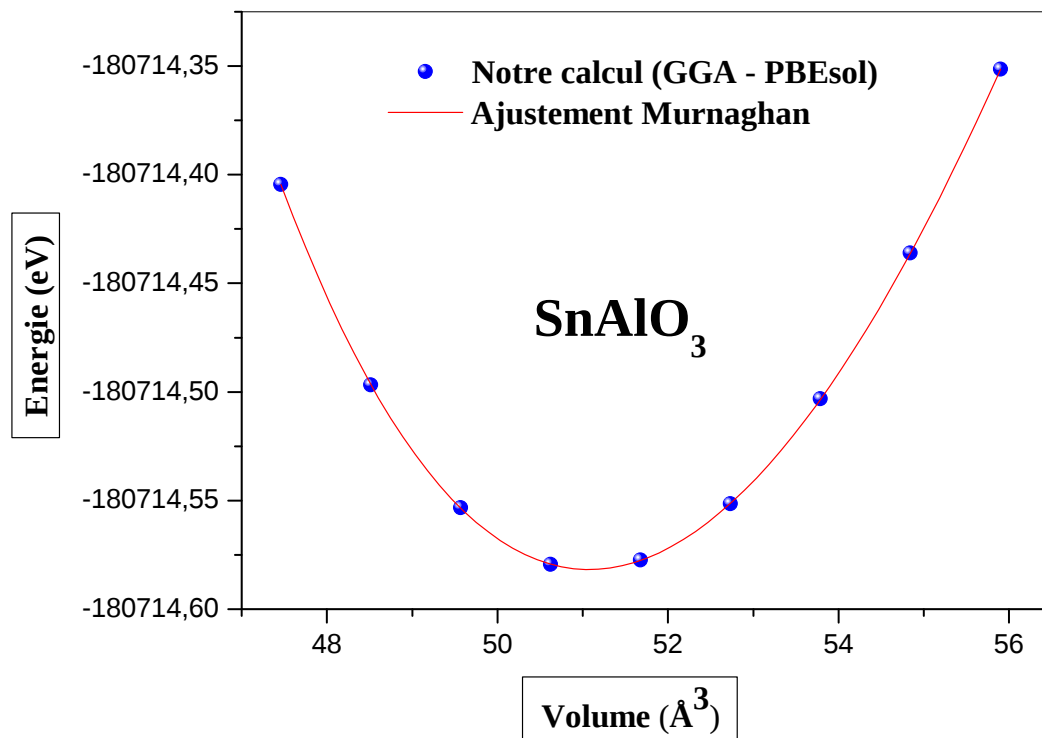
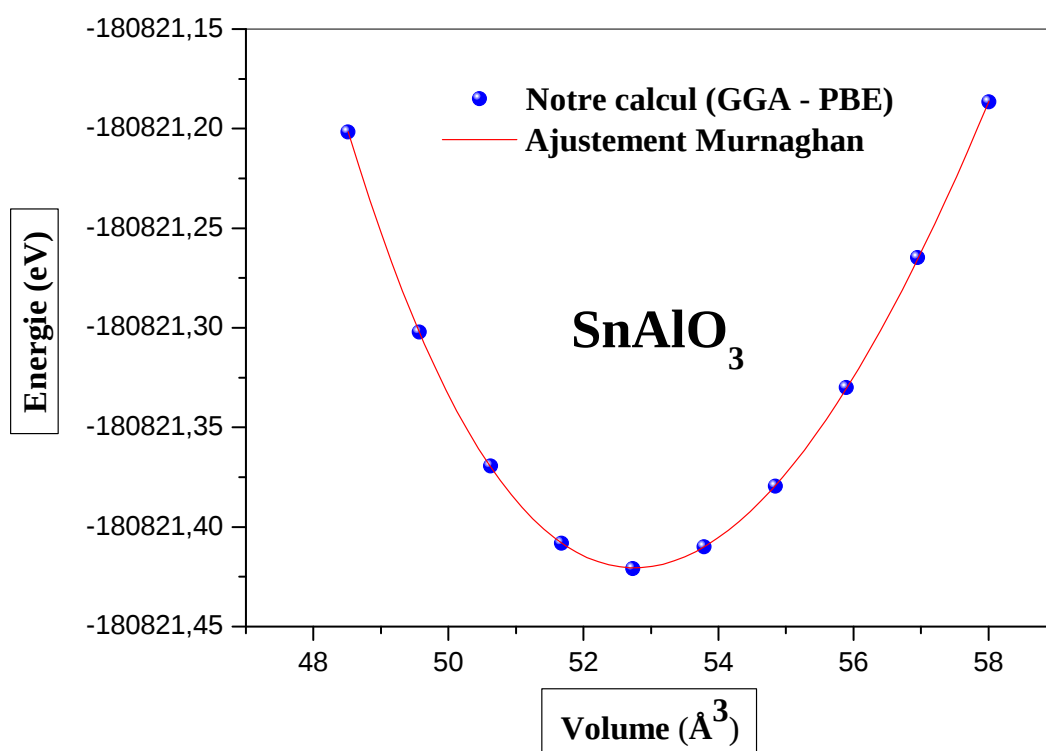


Figure IV.7: Variations de l'énergie totale en fonction du volume du composé SnAlO_3 obtenues par GGA-PBE et GGA-PBEsol.

IV.3 Elasticité et stabilité mécanique :

Les propriétés élastiques d'un matériau solide sont étroitement liées aux constantes élastiques C_{ij} , à l'anisotropie et à la stabilité structurale des solides. Elles établissent un lien entre les comportements mécaniques et dynamiques des cristaux et jouent un rôle important dans la connaissance de la nature mécanique des matériaux. En particulier, elles donnent des informations sur la stabilité et la rigidité des matériaux, ce qui nécessite donc des méthodes précises pour leur calcul ab-initio.

L'objectif principal de notre étude est de vérifier la stabilité mécanique des pérovskites étudiées dans ce travail qui est principalement basé sur la connaissance des constantes élastiques C_{ij} . Nous rappelons que tous les composés étudiés ont une structure cubique qui possède, par conséquent, trois constantes élastique notées C_{11} , C_{12} et C_{44} . Pour que ces matériaux soient stables mécaniquement, il faut que leurs constantes élastiques satisfassent les critères de la stabilité mécanique d'une structure cubique, ils sont donnés par les conditions suivantes [30]:

$$C_{11}+2C_{12}>0, \quad C_{11}-C_{12}>0 \quad \text{and} \quad C_{44}>0 \quad (\text{IV.2})$$

Pour atteindre cet objectif, les constantes élastiques C_{ij} des pérovskites étudiées ont été déterminées par le modèle théorique implémenté dans le code IRelast [31,32] qui est compatible avec WIEN2k [33,34]. Dans ce modèle théorique, les différentes constantes élastiques sont déterminées par une application de trois matrices de déformations (distorsions) D_i basées sur des contraintes appliquées δ , selon des différentes directions définies de l'espace, pour déterminer respectivement $C_{11}+2C_{12}$, $C_{11}-C_{12}$ et C_{44} .

La première distorsion est orthorhombique appelée D_1 qui est basée sur la matrice de déformation suivante :

$$D_1 = \begin{bmatrix} 1+\delta & 0 & 0 \\ 0 & 1-\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1-\delta^2} \end{bmatrix} \quad (\text{IV.3})$$

Cette distorsion change la symétrie de la maille élémentaire (elle devient orthorhombique) mais elle préserve son volume initial. Elle permet la détermination de la constante $C_{11}-C_{12}$ et ceci par un ajustement polynomial de la variation $E_{D1}(V, \delta)$ de l'énergie totale de la maille élémentaire en fonction des contraintes appliquées δ et la comparaison de son équation avec celle du modèle théorique utilisé qui est donnée par :

$$E_{D1}(V, \delta) = E(V_0, \delta=0) + V_0 [(C_{11}-C_{12}) \delta^2 + O(\delta^4)] \quad (\text{IV.4})$$

Dans cette équation, V représente le volume de la maille élémentaire déformée selon D_1 par la contrainte δ et V_0 représente le volume de la maille élémentaire initiale sans déformation.

La deuxième distorsion D_2 est représentée par la matrice de déformation suivante :

$$D_2 = \begin{bmatrix} 1+\delta & 0 & 0 \\ 0 & 1+\delta & 0 \\ 0 & 0 & 1+\delta \end{bmatrix} \quad (\text{IV.5})$$

Cette distorsion garde la symétrie de la maille élémentaire inchangée mais elle change son volume initial. Elle permet la détermination de la constante $C_{11}+2C_{12}$ en utilisant le même principe que celui de D_1 mais en utilisant son équation du modèle théorique qui est donnée par:

$$E_{D2}(V, \delta) = E(V_0, \delta=0) + V_0 \delta [\tau_1 + \tau_2 + \tau_3] + V_0 [(3/2)(C_{11} + 2C_{12}) \delta^2 + O(\delta^3)] \quad (IV.6)$$

D'où, τ_1 , τ_2 et τ_3 représentent trois paramètres liés à la distorsion D_2 .

Ces deux déformations (D_1 et D_2) permettent ensemble la détermination des constantes élastiques C_{11} et C_{12} .

La dernière distorsion permet la détermination de la constante C_{44} en utilisant les mêmes principes utilisés précédemment pour la détermination des constantes C_{11} et C_{12} mais en utilisant l'équation de comparaison suivante :

$$E_{D3}(V, \delta) = E(V_0, \delta=0) + V_0 [(2C_{44}) \delta^2 + O(\delta^4)] \quad (IV.7)$$

Les **Figures (IV.7→IV.12)** montrent les variations $E_{Di}(V, \delta)$ de l'énergie totale en fonction des contraintes appliquées δ selon les différentes distorsions D_i . Nous notons qu'une valeur maximale de la contrainte de $\delta=2\%$ a été choisie avec un pas de 1% pour assurer que les déformations soient légères et que les matériaux restent dans le domaine de l'élasticité.

Nous présentons dans le **Tableau IV.3** les valeurs obtenues des constantes élastiques, qui sont systématiquement comparées aux valeurs de comparaison. D'où on remarque que les valeurs trouvées sont très dispersées, néanmoins, on note la présence de plusieurs valeurs qui sont en accord avec celles de notre travail. Nous justifions cette différence par la sensibilité de l'estimation des constantes élastiques par rapport à celle de l'énergie totale estimée quand on change de fonctionnelle, de méthode ou bien le modèle théorique pour l'estimation des constantes élastiques. Cependant, nous justifions la précision de nos résultats par la comparaison entre les valeurs du module de compressibilité (obtenues, pour les différentes pérovskites étudiées, dans la partie structurale de ce travail par l'ajustement des courbe

$E=F(V)$ par l'équation de Murnaghan) et celles trouvées en se basant sur les valeurs des constantes élastiques trouvées (**Tableau IV.3**) en utilisant l'équation suivante [35] :

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (\text{IV.8})$$

D'après les valeurs trouvées du module de compressibilité, on remarque, que pour un matériau donné, les valeurs trouvées par les deux approches sont très proches entre elles ce qui, d'une part, confirme la précision de nos résultats et d'autre part, approuve la précision du modèle théorique implémenté dans le package IRelast. D'autre part, malgré la différence entre les résultats trouvés par les deux fonctionnelles, toutes les valeurs des constantes élastiques trouvées satisfont les critères de la stabilité mécanique décrits précédemment, ce qui confirme que tous les composés étudiés dans ce travail sont stables mécaniquement, ce qui confirme aussi les résultats antérieurs trouvés.

D'autre part, la détermination de certains paramètres très importants liés aux propriétés mécaniques et thermodynamiques nécessite impérativement une connaissance précise des constantes élastiques [34]. Par exemple, la résistance à la déformation par cisaillement est essentiellement décrite par le module de cisaillement G , tandis que le module de compressibilité B représente le rapport entre la contrainte appliquée par compression isostatique et le taux de déformation d'un matériau solide.

En effet, nous présentons dans le **Tableau IV.4** les valeurs du module de cisaillement G et celles du module de Young E obtenus par les approximations de Reuss et Voigt en utilisant leurs expressions données par [36-39] :

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (\text{IV.9})$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{3(C_{11} - C_{12}) + 4C_{44}} \quad (\text{IV.10})$$

Nous notons que pour un matériau cubique, le module de compressibilité est le même selon les approximations de Reuss et de Voigt: $B=B_R=B_V$, ce qui permet de déduire l'expression du module de Young par ces deux approximations en utilisant la relation suivante [36-39] :

$$E = \frac{9GB}{G + 3B} \quad (\text{IV.11})$$

Selon Hill et al. [36-39], les grandeurs mécaniques liées aux constants élastiques cités ci-dessous, peuvent être décrites par les valeurs moyennes entre celles de Voigt et celles de Reuss:

$$E_H = \frac{E_V + E_R}{2} \quad (\text{IV.12})$$

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (\text{IV.13})$$

La connaissance de ces quantités élastiques (module de compressibilité, module de cisaillement et module de Young) par la proposition de Hill permet de déterminer plusieurs autres quantités mécaniques telles que le coefficient de Poisson en utilisant la relation suivante [36-39] :

$$\nu = \frac{3B - E}{6B} \quad (\text{IV.14})$$

L'anisotropie élastique est également une propriété élastique importante car elle nous informe sur l'invariance des propriétés élastiques dans les trois directions de l'espace. Dans ce travail, nous avons étudié l'anisotropie élastique des pérovskites étudiées par l'estimation du facteur d'anisotropie de Zener « A » [40] et l'indice universel d'anisotropie A^U [41] qui ont été calculés à l'aide des expressions suivantes:

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{IV.15})$$

$$A^U = \frac{5G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (\text{IV.16})$$

Nous notons qu'une valeur proche de l'unité du facteur d'anisotropie de Zener ou bien une valeur proche de zéro de l'indice universel d'anisotropie indique l'isotropie élastique du matériau étudié tandis que toutes valeurs loin de ces valeurs limites indiquent son anisotropie élastique.

Une autre propriété mécanique liée aux constantes élastiques peut être déduite aussi par la détermination du rapport B/G . Selon Pugh et al. [42], une valeur limite de ce rapport (qui est de 1.75) sépare la région de ductilité de celle de la fragilité pour un matériau solide. D'où, si la valeur de ce rapport est inférieure à la valeur limite, le matériau étudié est de nature fragile sinon il est ductile pour toute valeur supérieure à la limite.

En utilisant les deux fonctionnelles (GGA-PBE et GGA-PBEsol), les différentes valeurs obtenues par l'approximation de Hill pour le module de compressibilité, le module de cisaillement, le module de Young, le coefficient de Poisson et le rapport B/G ainsi que celle du facteur d'anisotropie A et l'indice universel d'anisotropie A^U , sont présentées dans le **Tableau IV.4** et comparées aux valeurs théoriques disponibles. Nous notons l'absence de la plupart des résultats de comparaison pour ces grandeurs mécaniques, aussi, les valeurs de comparaison trouvées sont généralement proches des valeurs trouvées dans ce travail. D'autre part, pour une grandeur mécanique donnée, nous signalons une différence entre les valeurs trouvées par les deux fonctionnelles, ce qui est évident car nous avons déjà mentionné la sensibilité de l'estimation des constantes élastiques aux changements de méthodes et de fonctionnelles.

Les valeurs du facteur d'anisotropie A et l'indice universel d'anisotropie A^U pour $BaThO_3$, $BiAlO_3$ et $SrCoO_3$ qui sont obtenues par les deux fonctionnelles indiquent la large anisotropie élastique de ces composés tandis que celles obtenues pour $LaGaO_3$, $PbTiO_3$ et $SnAlO_3$ indiquent leur faible anisotropie (ou bien isotropie) élastique. Pour $BiGaO_3$, deux comportements différents ont été obtenus par les deux fonctionnelles à partir desquelles, les

valeurs obtenues par GGA-PBEsol ont indiqué son isotropie élastique tandis que celles obtenues par GGA-PBE ont indiqué son anisotropie élastique. Cependant, les valeurs les plus proches des valeurs théoriques de comparaisons sont celles obtenues par GGA-PBEsol ce qui confirme peut être que le comportement obtenu par cette fonctionnelle est le plus précis. Nous notons aussi que les deux facteurs (A et A^U) ont donné le même comportement pour tous les matériaux en utilisant les deux fonctionnelles ce qui justifie leurs précisions.

La connaissance des constantes élastiques permet aussi la détermination d'une grandeur thermodynamique d'une très grande importance, il s'agit de la température de Debye. Cette grandeur représente la température limite pour laquelle, les atomes d'un solide atteignent leurs modes de vibration maximaux [36-39], son expression est donnée par:

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} V_a \quad (\text{IV.17})$$

D'où ; h , k , n , N_A , ρ , M et V_m représentent respectivement, la constante de Planck, la constante de Boltzmann, le nombre d'atomes par cellule unitaire, le nombre d'Avogadro, la densité volumique, la masse molaire et la vitesse d'onde élastique moyenne. Cette dernière est donnée par [43, 44] :

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{IV.18})$$

Avec V_t représentant la vitesse d'onde élastique transversale et V_l représentant celle longitudinale, elles sont données par [44, 38, 43] :

$$V_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{IV.19}) \quad \text{et} \quad V_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{IV.20})$$

Nous avons calculé les vitesses élastiques : transversale V_t , longitudinale V_l , moyenne V_m et la température de Debye θ_D en utilisant le module de compressibilité et le module de

cisaillement en se basant sur leurs valeurs obtenues par l'approximation de Hill, qui sont présentées dans le **Tableau IV.5**. Malheureusement, aucune valeur de comparaison n'est disponible dans la littérature sauf pour le cas du SrCoO_3 d'où les valeurs théoriques trouvées ne sont pas très loin des valeurs qu'on a obtenues.

Tableau IV.3 : Module de compressibilité B et les Constantes élastiques C_{ij} (GPa) calculés pour les pérovskites BaThO_3 , BiAlO_3 , BiGaO_3 , LaGaO_3 , PbTiO_3 , SnAlO_3 et SrCoO_3 comparées avec d'autres résultats.

Composé	Références	B	C_{11}	C_{12}	C_{44}
BaThO_3	GGA-PBE	112.345	213.3505	61.8426	39.4741
	GGA-PBEsol	121.214	235.6666	63.9888	37.4325
	Expérience	--	--	--	--
	Théorie	--	--	--	--
BiAlO_3	GGA-PBE	188.897	314.4803	126.1059	129.6432
	GGA-PBEsol	205.239	349.1238	133.0264	140.1870
	Expérience	--	--	--	--
	Théorie	-- 218 ^c 208 ^c	380 ^a 381 ^c 320 ^c	145 ^a 130 ^c	157 ^a 158 ^c 138 ^c
BiGaO_3	GGA-PBE	165.291	354.8522	120.5117	90.8245
	GGA-PBEsol	193.404	330.5122	124.8525	99.7428
	Expérience	--	--	--	--
	Théorie	170.99 ^d 174.12 ^d 178.6 ^d	292.196 ^d 357.8 ^d 387.7 ^e	115.089 ^d 128.9 ^e 128.9 ^e	96.73 ^d 98.3 ^d 119 ^e
LaGaO_3	GGA-PBE	180.264	311.8532	114.4695	104.3363
	GGA-PBEsol	197.112	349.1238	121.1073	112.1392
	Expérience	--	--	--	--
	Théorie	--	--	--	--
PbTiO_3	GGA-PBE	173.005	288.3352	115.3409	96.8769
	GGA-PBEsol	192.876	331.1555	123.7378	100.8559
	Expérience	--	--	--	--
	Théorie	--	--	--	--
SnAlO_3	GGA-PBE	175.846	313.1188	107.2102	91.0549
	GGA-PBEsol	193.128	338.7104	120.3374	97.7510
	Expérience	--	--	--	--
	Théorie	177.34 ^b	302.19 ^b	114.92 ^b 119.9747	91.53 ^b 88.4515
SrCoO_3	GGA-PBE	149.270	207.8628	119.9747	88.4515
	GGA-PBEsol	171.048	249.8466	131.6511	101.0581
	Expérience	--	--	--	--
	Théorie	133.4 ^f	220.5 ^f	89.8 ^f	72.1 ^f

^a Ref[32], ^b Ref[19], ^c Ref[34], ^d Ref[45], ^e Ref[46], ^f Ref[47].

Tableau IV.4: Les modules de Young E (GPa) et de cisaillement G (GPa), le facteur anisotropie de Zener A , l'indice universel d'anisotropie A^U , le coefficient de Poisson ν et le rapport B/G calculés pour les composés $BaThO_3$, $BiAlO_3$, $BiGaO_3$, $LaGaO_3$, $PbTiO_3$, $SnAlO_3$ et $SrCoO_3$.

Composé	Références	E	G	A	A^U	Y	B/G
$BaThO_3$	GGA-PBE	133.808	51.406	0.521	0.528	0.301	2.185
	GGA-PBEsol	137.776	52.564	0.436	0.875	0.310	2.306
	Expérience	--	--	--	--	--	--
	Théorie	--	--	--	--	--	--
$BiAlO_3$	GGA-PBE	284.862	114.067	1.376	0.1235	0.248	1.656
	GGA-PBEsol	314.679	126.432	1.294	0.080	0.244	1.656
	Expérience	--	--	--	--	--	--
	Théorie	347 ^a	139 ^a	--	--	0.241 ^a	--
$BiGaO_3$	GGA-PBE	207.739	80.486	1.352	0.110	0.290	2.053
	GGA-PBEsol	257.999	100.965	0.969	0.001	0.277	1.915
	Expérience	--	--	--	--	--	--
	Théorie	337.6 ^c 267.7 ^d	93.37 ^c 104.3 ^d	0.92 ^c 0.86 ^d	--	0.272 ^c 0.280 ^d	1.86 ^c 1.97 ^d 1.766
$LaGaO_3$	GGA-PBE	257.525	102.039	1.057	0.0037	0.261	--
	GGA-PBEsol	284.363	112.882	0.983	0.00032	0.259	1.746
	Expérience	--	--	--	--	--	--
	Théorie	--	--	--	--	--	--
$PbTiO_3$	GGA-PBE	235.699	92.581	1.120	0.0150	0.272	1.868
	GGA-PBEsol	260.114	101.987	0.972	0.0009	0.275	1.891
	Expérience	--	--	--	--	--	--
	Théorie	--	--	--	--	--	--
$SnAlO_3$	GGA-PBE	242.885	95.640	0.884	0.0180	0.269	1.766
	GGA-PBEsol	260.570	102.174	0.895	0.0147	0.275	1.746
	Expérience	--	--	--	--	--	--
	Théorie	236.12 ^b	92.36 ^b	0.97 ^b	--	0.280 ^b	1.920 ^b
$SrCoO_3$	GGA-PBE	174.382	66.798	2.0128	0.611	0.305	2.234
	GGA-PBEsol	210.965	81.489	1.7100	0.354	0.294	2.099
	Expérience	--	--	--	--	--	--
	Théorie	--	--	--	--	0.278 ^e	1.92 ^e

^aRef[12], ^bRef[19], ^cRef[44], ^dRef[45], ^eRef[46].

Tableau IV.5 : Les vitesses des ondes élastiques : longitudinale, transversale et moyenne (V_l , V_t et V_a en m s^{-1}) et la température de Debye θ_D (K) calculés pour les composés BaThO_3 , BiAlO_3 , BiGaO_3 , LaGaO_3 , PbTiO_3 , SnAlO_3 et SrCoO_3 .

Composé	Références	V_l	V_t	V_m	θ_D
BaThO₃	GGA-PBE	5039.17	2686.62	3001.47	332.210
	GGA-PBEsol	5099.58	2673.14	2989.87	334.512
	Expérience	--	--	--	--
	Théorie	--	--	--	--
BiAlO₃	GGA-PE	6296.51	3641.76	4042.41	541.732
	GGA-PBEsol	6488.27	3773.36	4186.45	567.035
	Expérience	--	--	--	--
	Théorie	--	--	--	--
BiGaO₃	GGA-PBE	5471.72	2973.15	3316.99	432.354
	GGA-PBEsol	5892.32	3269.03	3641.29	480.506
	Expérience	--	--	--	--
	Théorie	--	--	--	--
LaGaO₃	6686.25	3797.57	4221.96	548.338	6686.25
	6488.27	3919.62	4356.43	571.963	6488.27
	Expérience	--	--	--	--
	Théorie	--	--	--	--
PbTiO₃	GGA-PBE	6088.17	3402.32	3787.57	484.792
	GGA-PBEsol	6292.22	3504.06	3901.92	505.767
	Expérience	--	--	--	--
	Théorie	--	--	--	--
SnAlO₃	GGA-PBE	7054.10	3960.75	4407.55	598.284
	GGA-PBEsol	7231.98	4028.02	4485.32	615.451
	Expérience	--	--	--	--
	Théorie	--	--	--	--
SrCoO₃	GGA-PBE	6461.69	3420.85	3823.59	507.001
	GGA-PBEsol	6833.81	3688.64	4117.24	554.754
	Expérience	--	--	--	--
	Théorie	6564 ^a	3637 ^a	4051 ^a	522.8 ^a

^aRef [46].

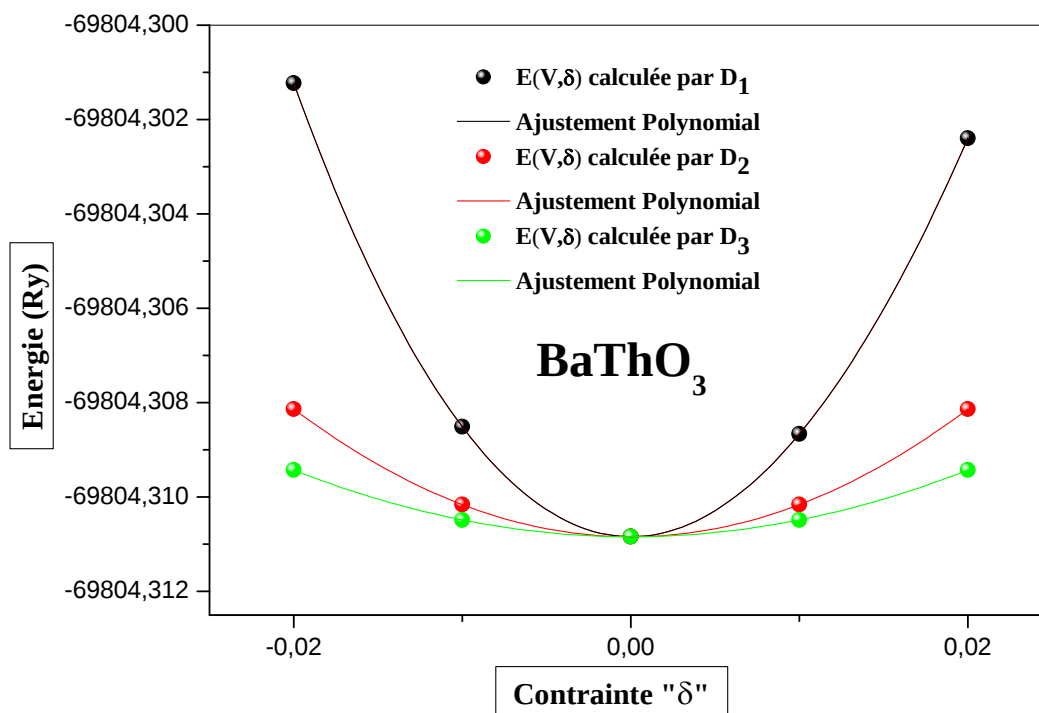


Figure IV.8: La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « **Di** » du composé BaThO₃.

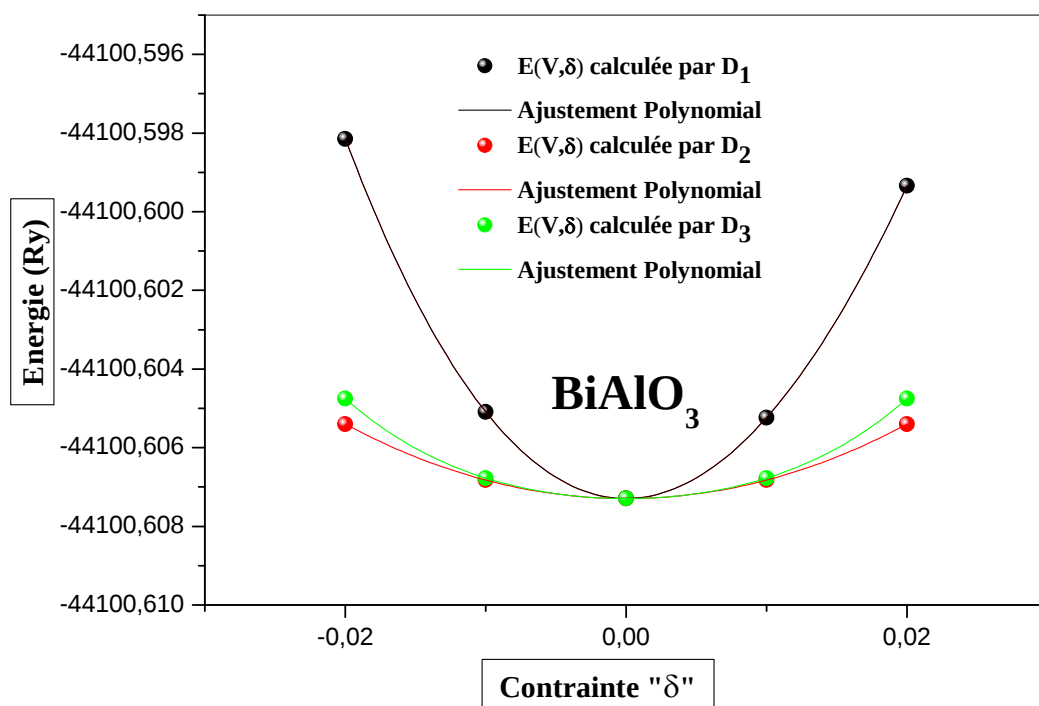


Figure IV.9: La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « **Di** » du composé BiAlO₃.

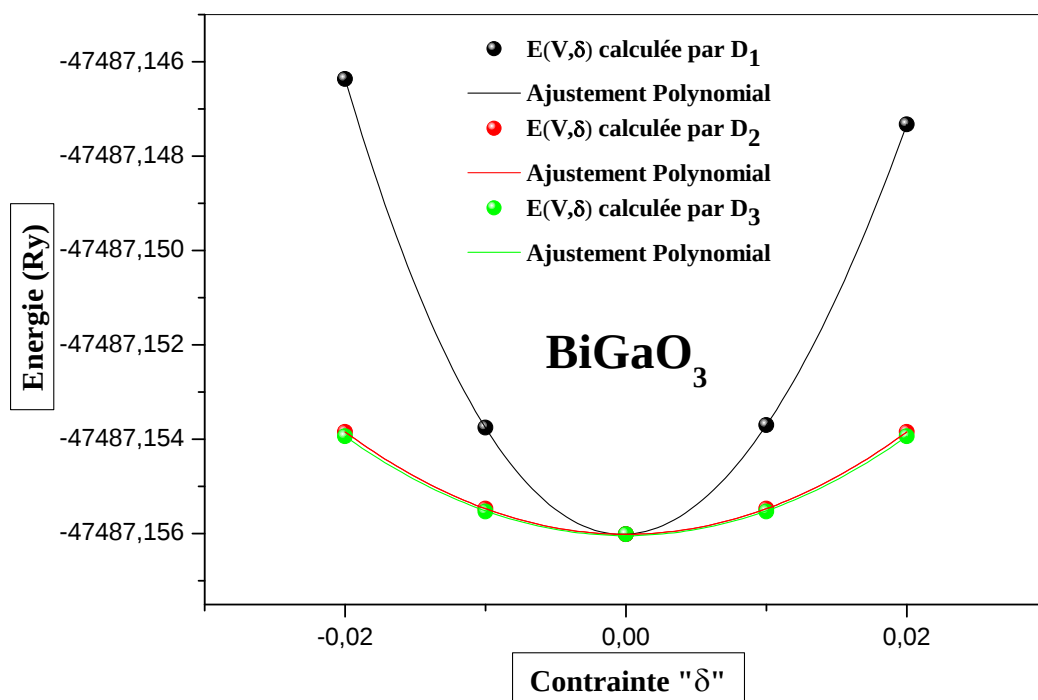


Figure IV.10: La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « D_i » du composé BiGaO₃.

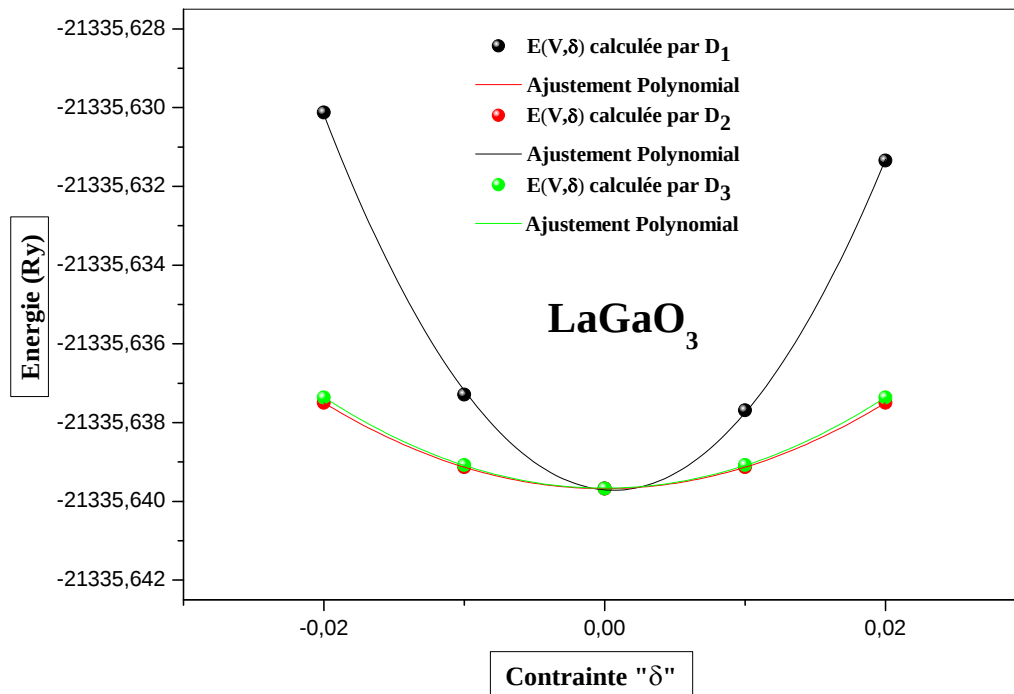


Figure IV.11: La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « D_i » du composé LaGaO₃.

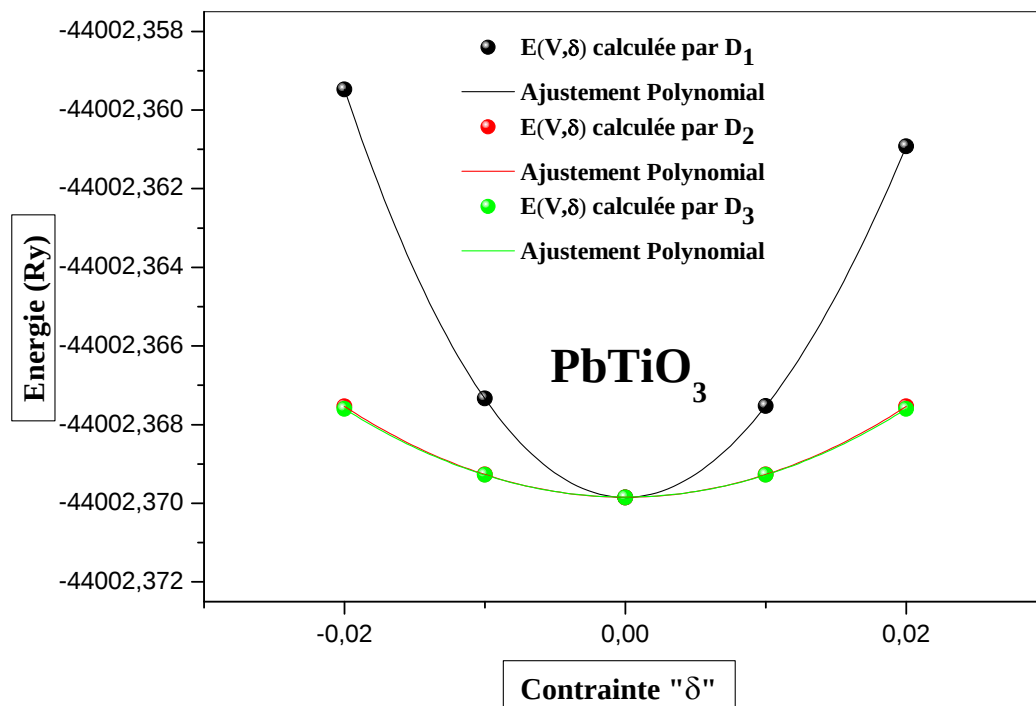


Figure IV.12: La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « **Di** » du composé PbTiO₃.

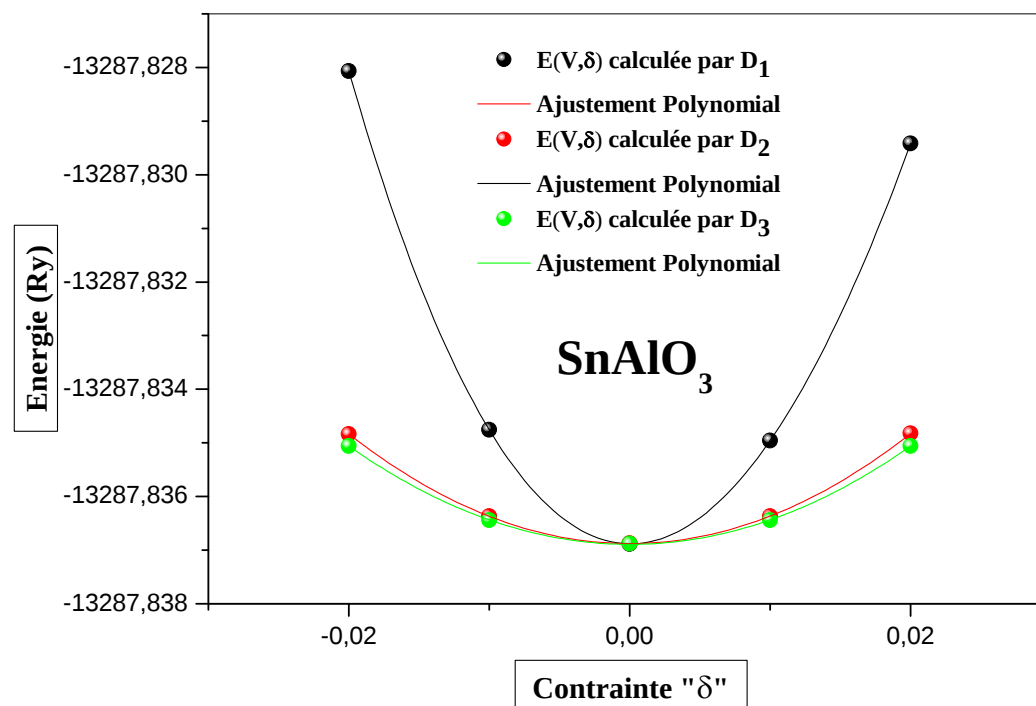


Figure IV.13: La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « **Di** » du composé SnAlO₃.

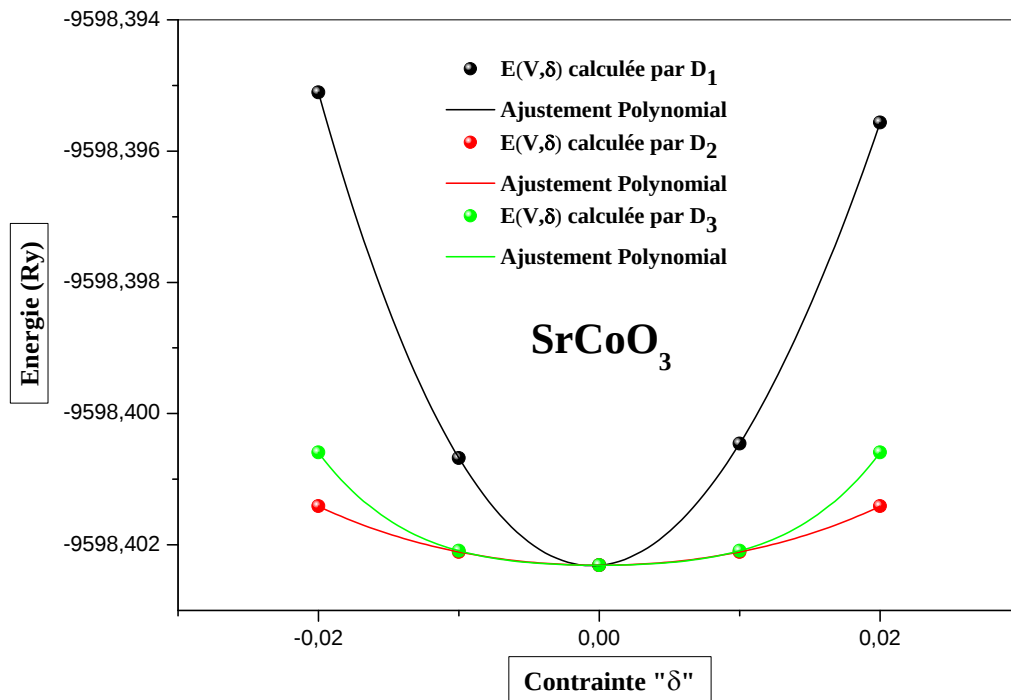


Figure IV.14: La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « D_i » du composé SrCoO_3 .

IV.4 Propriétés électroniques :

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments qui entrent dans la composition de ce composé, ces propriétés comprennent les structures de bandes et les densités d'états.

IV.4.1 Structures de bande :

Le calcul des structures de bandes pour les pérovskites étudiées a été effectué dans la première zone de Brillouin suivant les directions de haute symétrie représentées dans la **Figure (IV.13)**. Selon ces directions optimales, le chemin choisi est le suivant : $R(0.5,0.5,0.5) \rightarrow \Gamma(0,0,0) \rightarrow X(0.5,0,0) \rightarrow M(0.5,0.5,0) \rightarrow \Gamma(0,0,0)$.

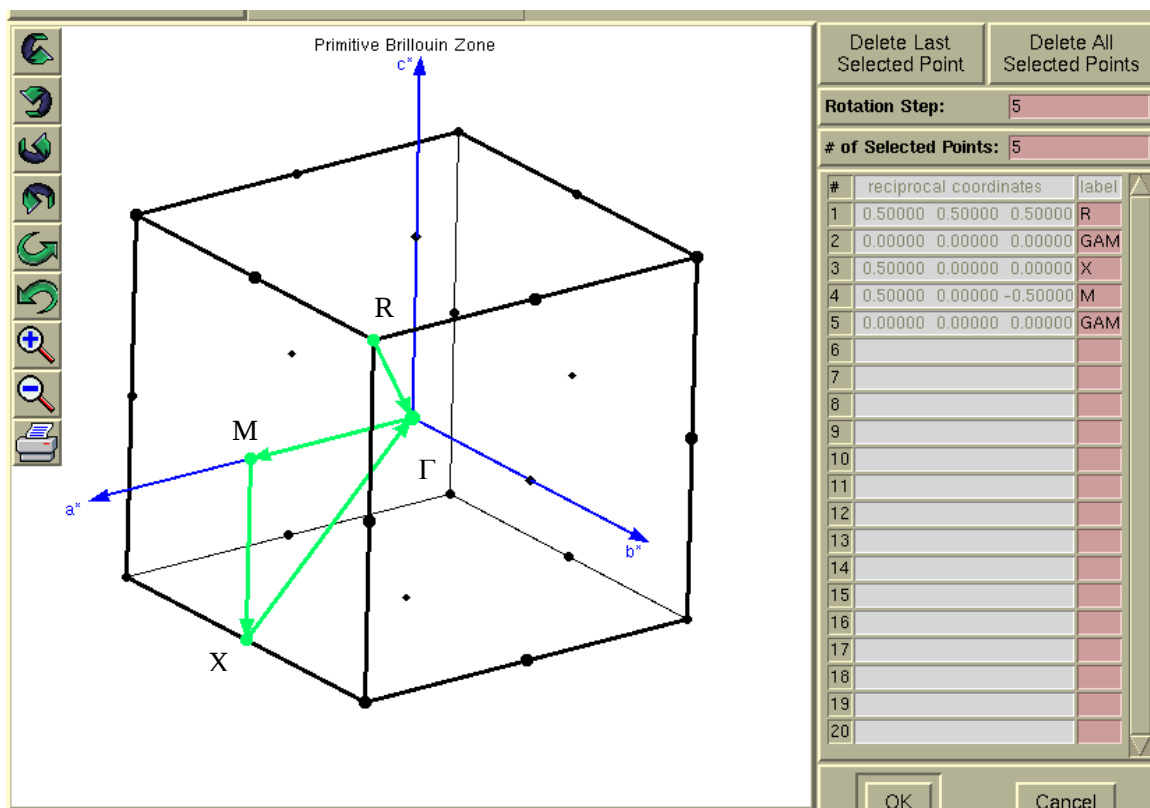


Figure IV.15: Première Zone de Brillouin pour le réseau cubique simple ($Pm\bar{3}m$) et les points K de haute symétrie. (a^* , b^* et c^* représentent les vecteurs du réseau réciproque).

L'étude des structures des bandes permet de distinguer entre les différents états électroniques des solides (isolant, conducteur, semi-conducteur, semi-métal et demi-métal) en analysant la répartition des bandes du haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction ainsi que la position du niveau de Fermi. Dans ce travail, les structures de bandes ont été obtenues pour les différentes pérovskites par les deux fonctionnelles utilisées dans les parties précédentes de ce travail. D'autre part, pour SrCoO_3 , il a été déjà noté qu'il est ferromagnétique ce qui signifie que les bandes pour les deux spins sont différentes.

On note aussi qu'il est connu que les fonctionnelles semi-locales basées sur (LDA/GGA) sous-estiment largement l'énergie de gap [48]. Ce problème a été remédié par plusieurs méthodes théoriques en proposant des potentiels qui permettent d'estimer cette énergie avec une très haute précision. Dans ce travail, on a utilisé le potentiel d'échange modifié de Becke-Johnson (mBJ) [48]. Son utilisation permet de prédire l'énergie de gap des solides avec une précision relative à celle des méthodes précises telles que GW et les méthodes hybrides mais avec un temps de calcul relativement très court. Malgré la précision de ce potentiel (mBJ), plusieurs paramétrages ont été effectués sur lui dans le but d'augmenter la précision de sa prédiction. Dans ce travail, ce potentiel d'échange a été utilisé pour les composés non-métalliques avec le paramétrage proposé par Radi A. Jishi et al. [48]. Pour les pérovskites, en plus de ces corrections, parmi les matériaux étudiés dans ce travail, on a SrCoO_3 . Malgré son comportement métallique, il contient un atome de Cobalt qui a une couche électronique 3d partiellement remplie ce qui par conséquent indique la présence d'une forte corrélation entre ses électrons. Cette dernière n'est pas tenue en compte par les fonctionnelles semilocales basées sur LDA/GGA ce qui donne de fausses informations sur son comportement électronique. Dans ce travail, une correction a été ajoutée à ces fonctionnelles pour estimer correctement les propriétés électroniques de ce composé. Cette correction est présentée par le terme d'Hubbard (U_{eff}) d'où l'on note GGA+U.

Les structures de bandes des différentes pérovskites qui sont obtenues par GGA-PBE et GGA-PBEsol sont représentées dans les **Figures (IV.7→IV.12)**, d'où on note que pour SnAlO_3 et SrCoO_3 (spins : majoritaire et minoritaire), le niveau de Fermi passe par le milieu du haut de la bande de valence ce qui indique que ces deux composés ont un comportement métallique et ceci confirme les résultats antérieurs. D'autre part, on note que les structures des bandes qui sont obtenues par GGA-PBE, GGA-PBEsol et mBJ ont les mêmes topologies avec des décalages seulement entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction sans aucun changement de la nature des gaps d'énergie. Pour les composés BiAlO_3 et BiGaO_3 , le haut de la bande de valence est situé au point de haute symétrie M tandis que pour les composés LaGaO_3 et PbTiO_3 il est situé respectivement aux points de haute symétrie R et X. Le bas de la bande de conduction pour les composés BiAlO_3 et BiGaO_3 est situé au point de haute symétrie X tandis qu'il est situé au point de haute symétrie Γ pour LaGaO_3 et PbTiO_3 .

Le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction de la pérovskite BaThO_3 se trouvent au même point de haute symétrie Γ . Les différentes valeurs des gaps d'énergie directs et indirects qui sont obtenues par GGA-PBE, GGA-PBEsol et mBJ sont présentées dans le **Tableau IV.6**, d'où on remarque que tous les composés non-métalliques, sauf BaThO_3 (qui a un gap d'énergie de nature direct Γ - Γ), ont un gap d'énergie de nature indirecte. Les valeurs trouvées par les fonctionnelles GGA-PBE et GGA-PBEsol sont similaires et elles sont sous-estimées par rapport aux valeurs trouvées par mBJ. Vu la précision de cette dernière méthode et vu l'absence des résultats expérimentaux pour tous les composés, nous jugeons que les valeurs obtenues par mBJ seront les plus proches aux valeurs expérimentales une fois mesurées. D'autre part, nous notons que pour une méthode donnée, les valeurs obtenues sont proches des valeurs théoriques trouvées avec la même méthode.

On a déjà noté que SrCoO_3 est une pérovskite ferromagnétique, les moments magnétiques partiel et total ainsi que les valeurs de la polarisation magnétique sont montrés dans le **Tableau IV.7**, d'où on peut constater que la contribution la plus forte pour le moment magnétique total est celle de l'atome de Cobalt à cause de la couche 3d qui est partiellement remplie. D'autre part, la polarisation magnétique est différentes de zéro et de 100 % ce qui confirme le comportement ferromagnétique de ce composé.

Tableau IV.6: Energies de gap calculées par GGA-PBEsol, GGA-PBEsol et mBJ pour les composés BaThO_3 , BiAlO_3 , BiGaO_3 , LaGaO_3 , PbTiO_3 et SnAlO_3 .

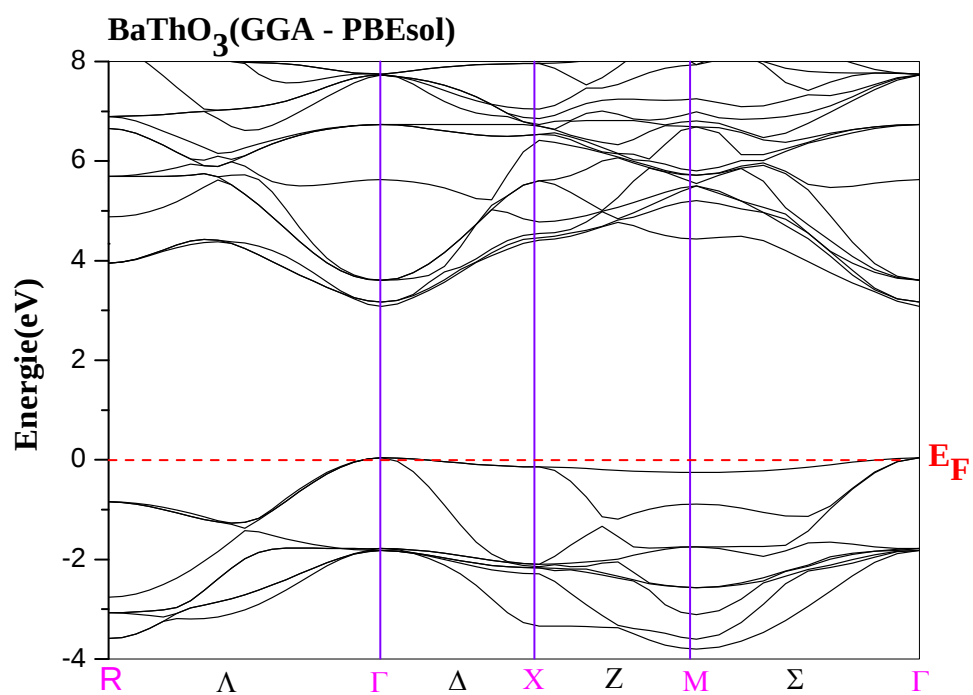
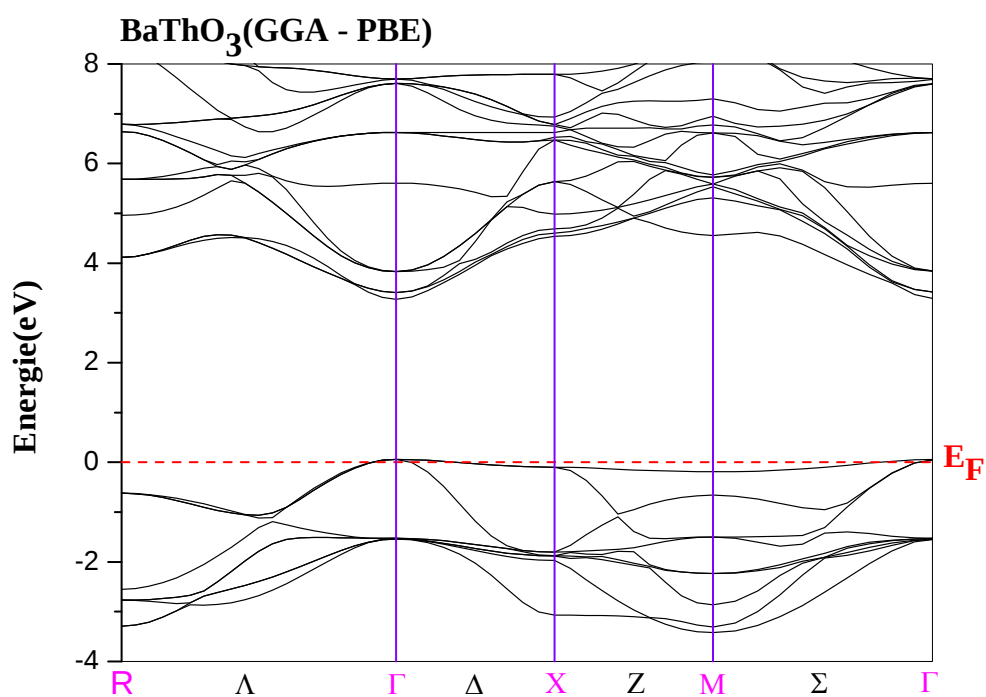
Composé	Références	Eg (eV)	Nature de gap
BaThO_3	GGA-PBE	3.159	Direct ($\Gamma^V-\Gamma^C$)
	GGA-PBEsol	3.322	
	mBJ	5.435	
	Expérience	--	
	Théorie	3.330 ^a 5.700 ^b	
BiAlO_3	GGA-PBE	1.723	Indirect (M^V-X^C)
	GGA-PBEsol	1.755	
	mBJ	3.988	
	Expérience	--	
	Théorie	1.710 ^c	
BiGaO_3	GGA-PBE	1.433	Indirect (M^V-X^C)
	GGA-PBEsol	1.479	
	mBJ	3.563	
	Expérience	--	
	Théorie	--	
LaGaO_3	GGA-PBE	3.383	Indirect ($R^V-\Gamma^C$)
	GGA-PBEsol	3.355	
	mBJ	4.353	
	Expérience	--	
	Théorie	3.40 ^e 3.49 ^f	
PbTiO_3	GGA-PBE	1.779	Indirect ($X^V-\Gamma^C$)
	GGA-PBEsol	1.730	
	mBJ	2.431	
	Expérience	--	
	Théorie	1.7 ^g	

^aRef[53], ^bRef[9], ^cRef[34], ^dRef[47], ^eRef[50], ^fRef[51], ^gRef[52].

Tableau IV.7: Les moments magnétiques partiels (μ_B/atom) et totale (μ_B/cell), et la polarisation “P” du composé SrCoO_3 comparés avec les résultats antérieurs disponibles.

SrCoO_3	μ_{Sr}	μ_{Co}	μ_{O}	μ_{Totale}	P%
GGA	0.00772	1.89157	0.17849	2.58351	-72.6651
GGA+U	0.00802	2.19308	0.17010	2.85575	-64.4181
Expérience	--	1.78 ^a 1.76 ^b	--	2.50 ^c 2.10 ^d	--
Théorie	0.01346 ^e	1.79242 ^e	0.17499 ^e	2.4483 ^e	--
	0.0589 ^f	1.6519 ^f	1.0808 ^f	2.2530 ^f	
	--	2.1 ^g	0.190 ^h	--	
	--	1.69 ^h	--	--	
	--	1.58 ⁱ	--	--	

^aRef[52], ^bRef[25], ^cRef[24], ^dRef[56], ^eRef[57], ^fRef[54], ^gRef[58], ^hRef[59], ⁱRef[55].



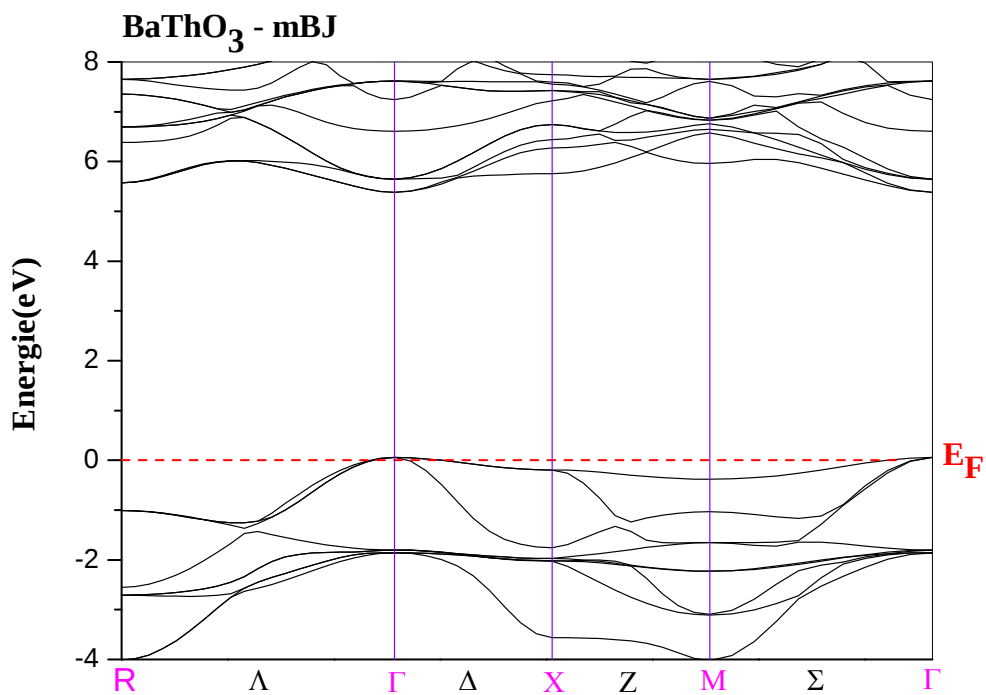
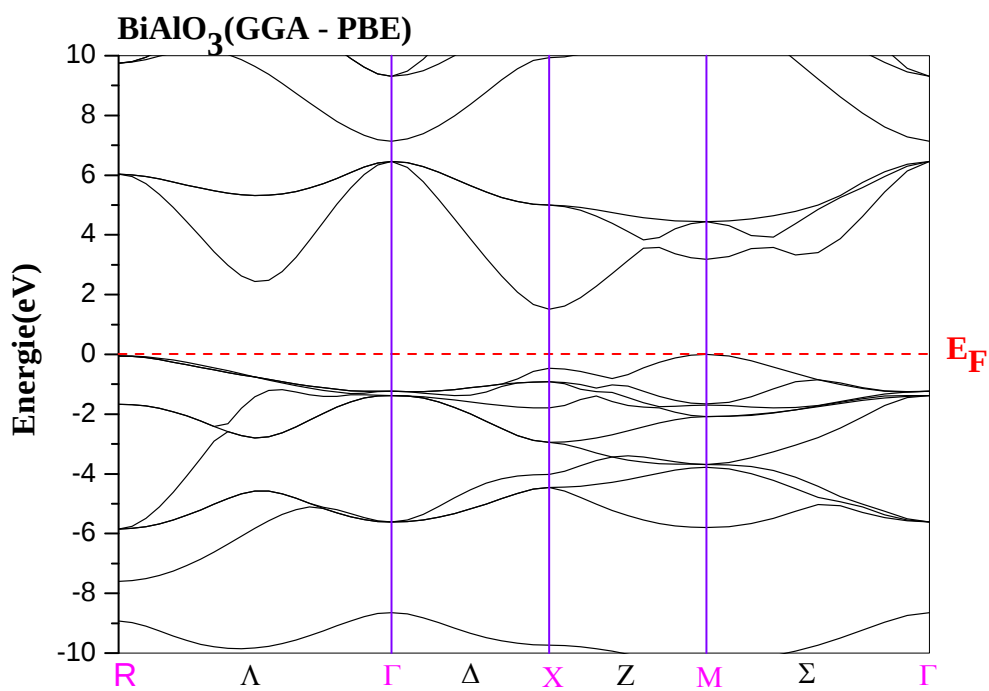


Figure IV.16: La structure des bandes d'énergie du composé BaThO₃ obtenu par GGA-PBE, GGA-PBESol et mBJ.



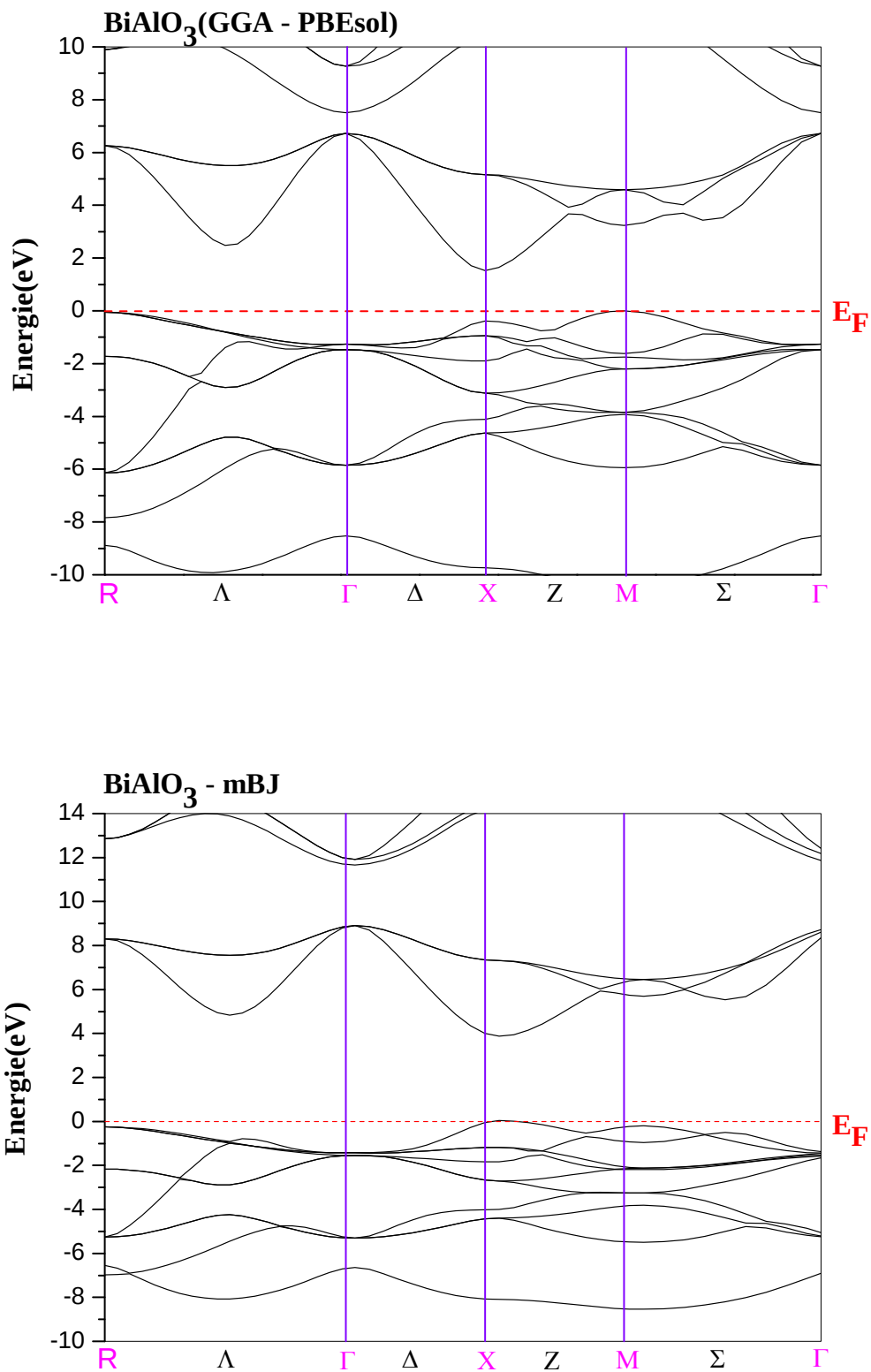
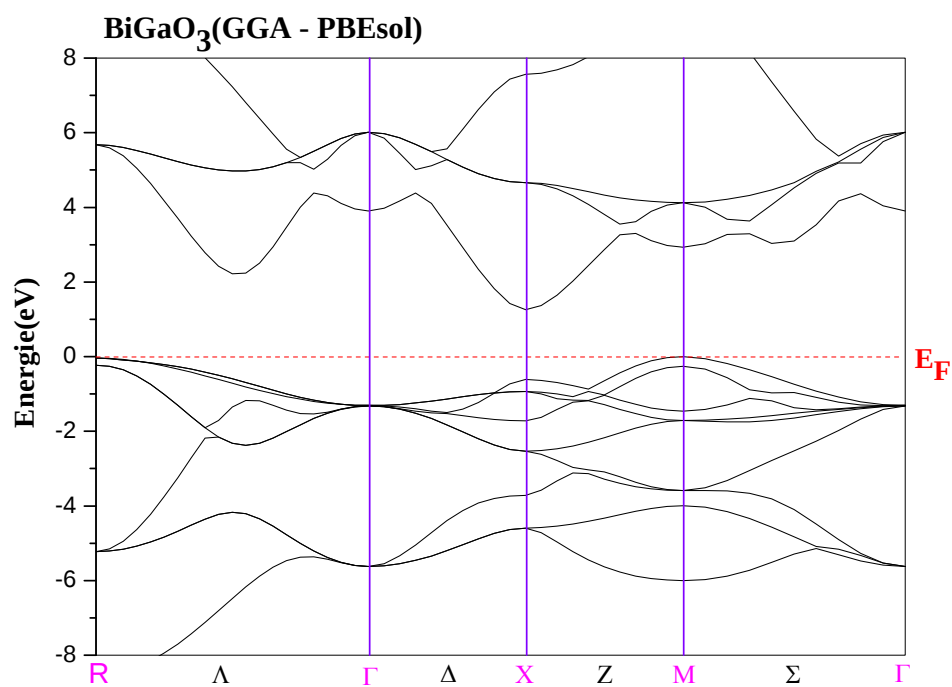
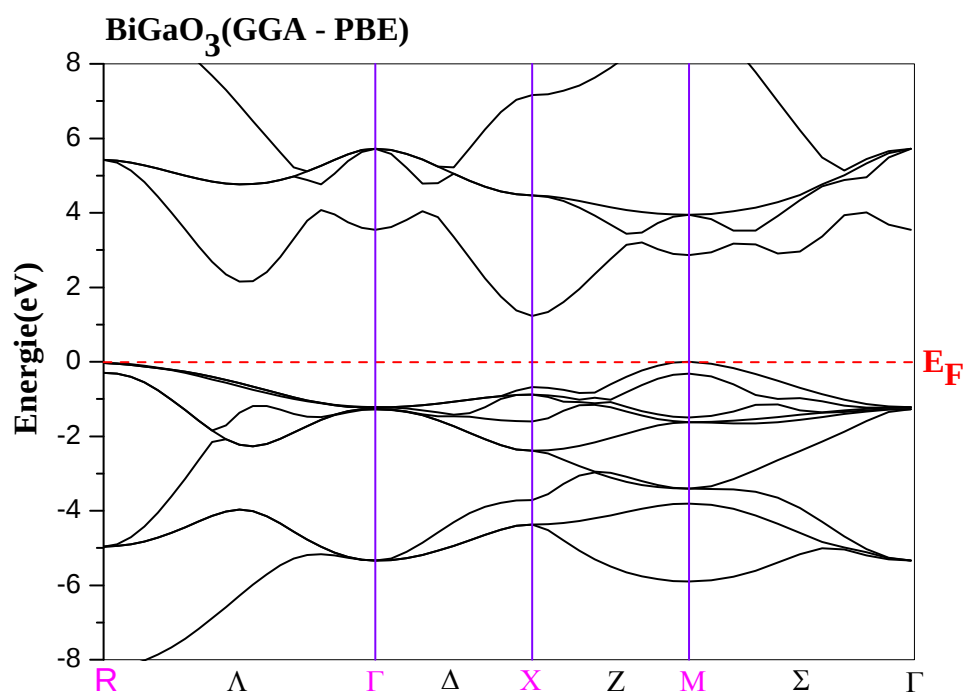


Figure IV.17: La structure des bandes d'énergie du composé BiAlO_3 obtenu par GGA-PBE, GGA-PBEsol et mBJ.



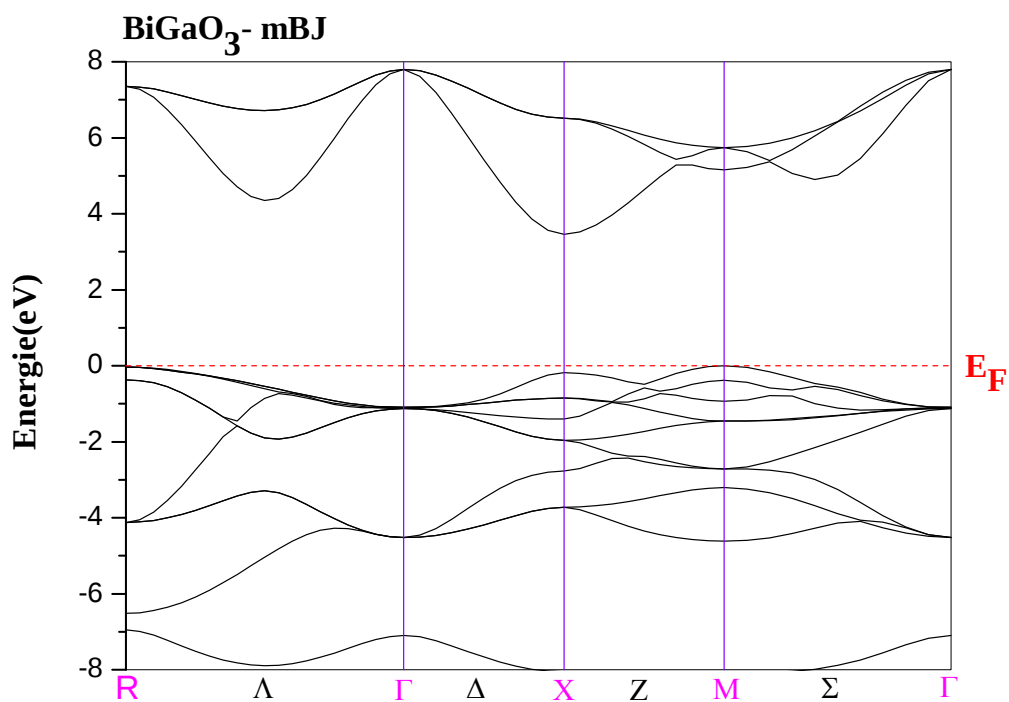
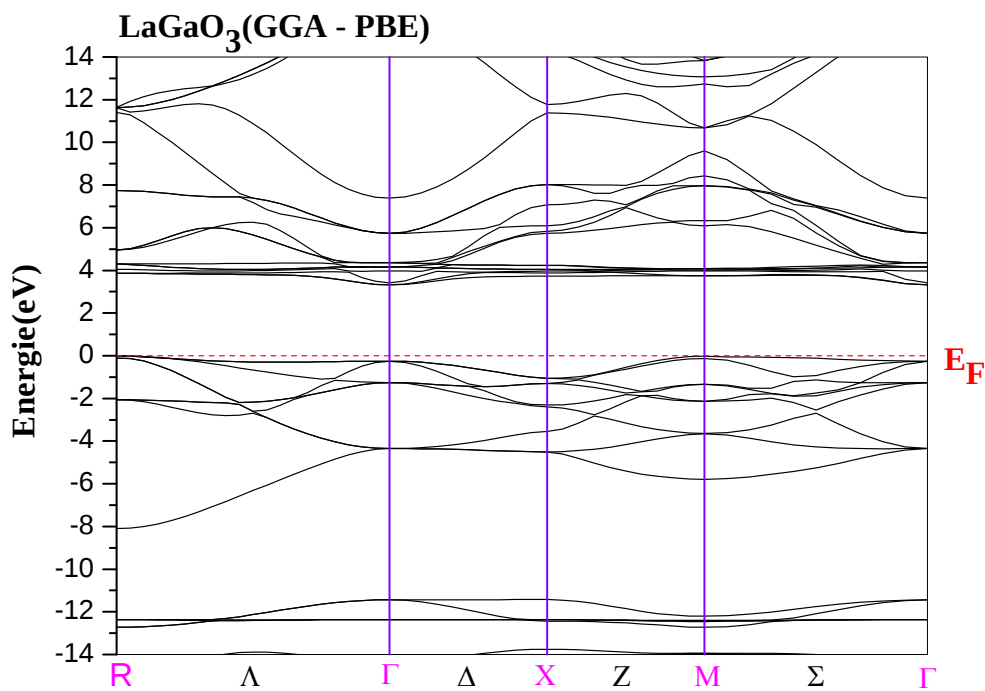


Figure IV.18: La structure des bandes d'énergie du composé BiGaO₃ obtenu par GGA-PBE, GGA-PBESol et mBJ.



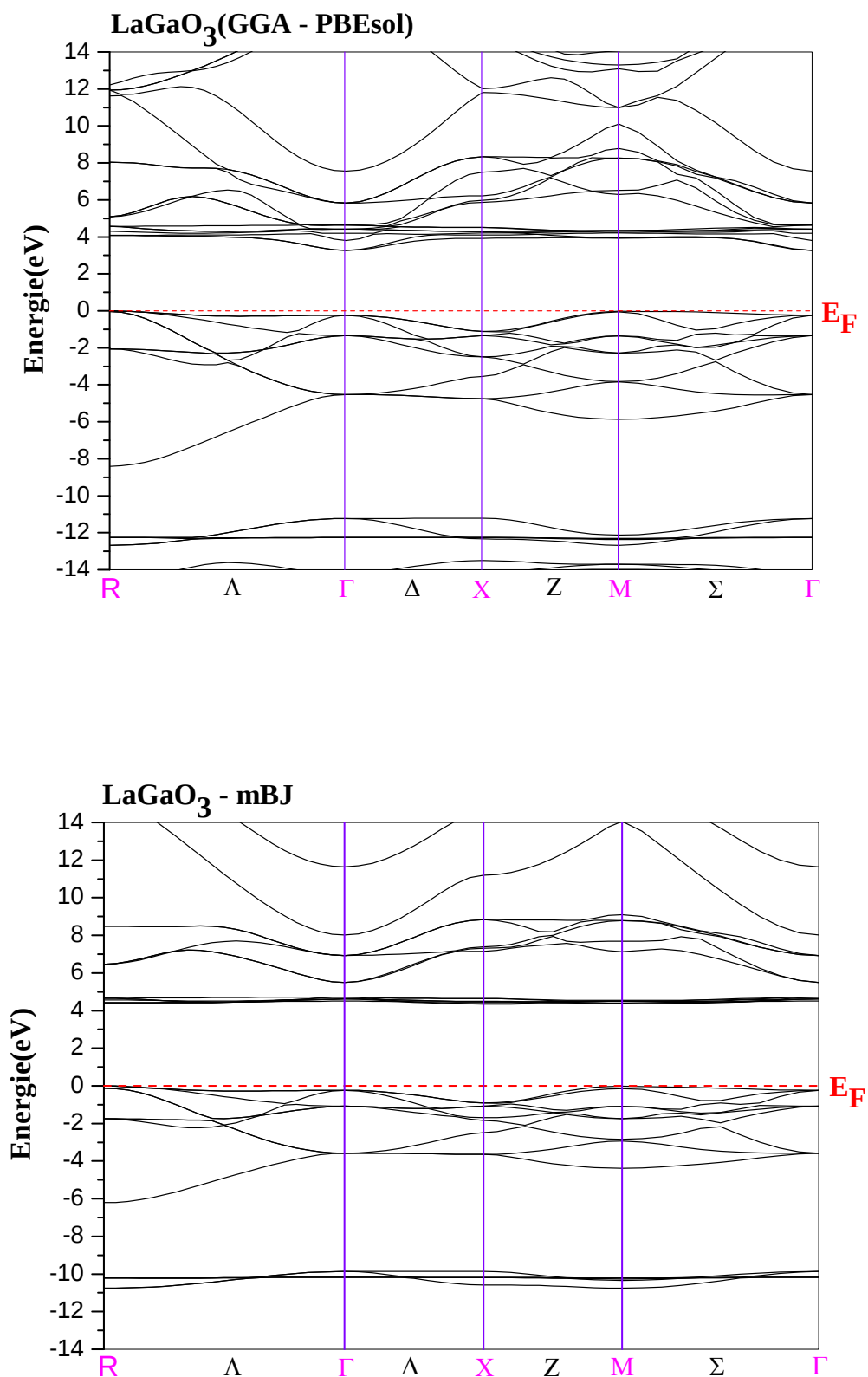
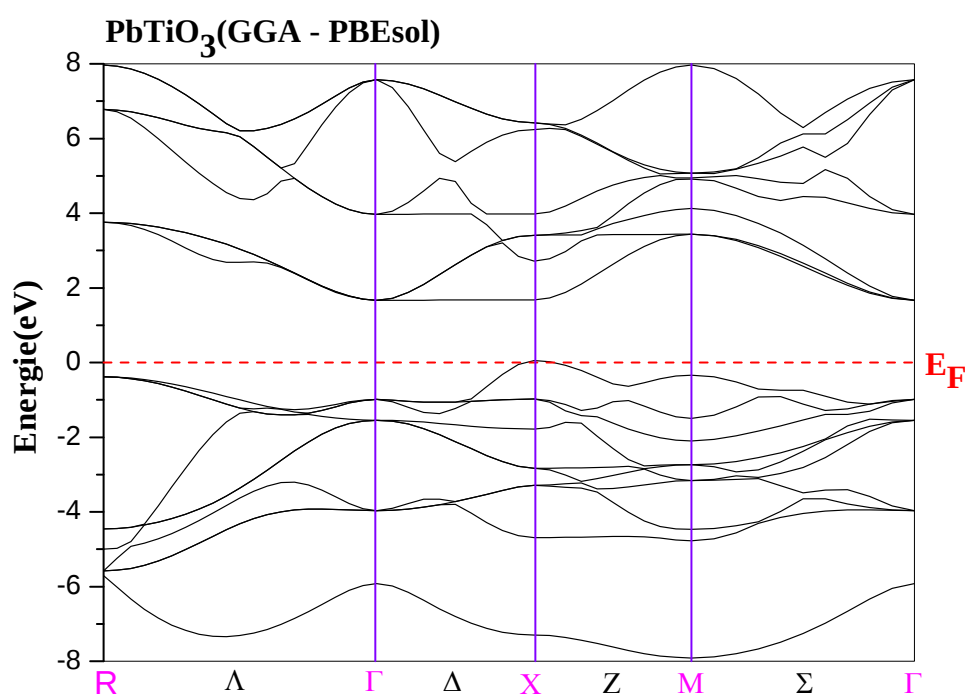
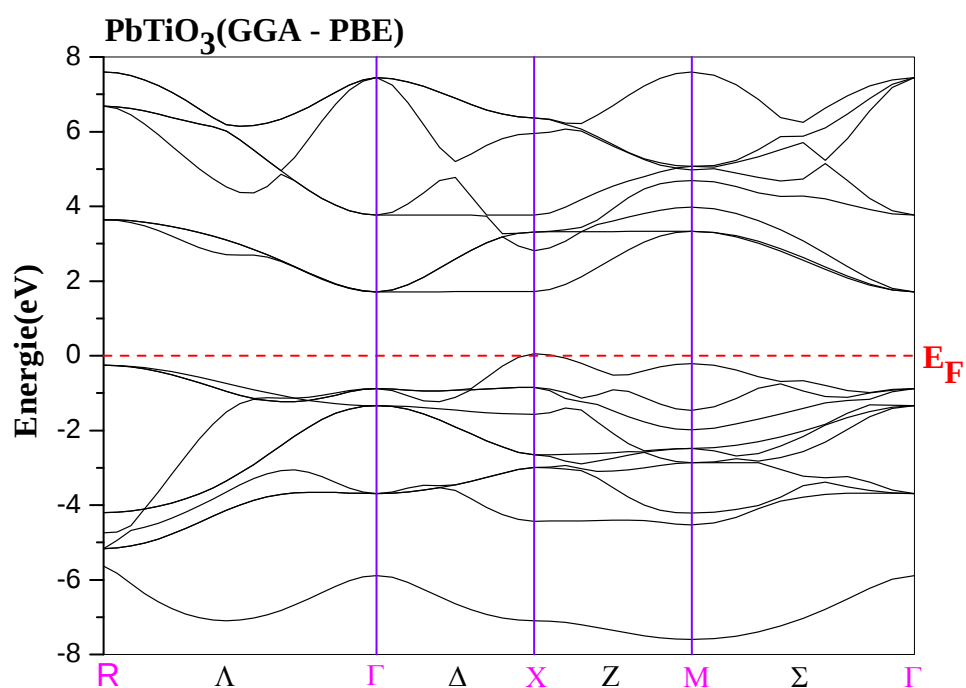


Figure IV.19: La structure des bandes d'énergie du composé LaGaO_3 obtenu par GGA-PBE, GGA-PBEsol et mBJ.



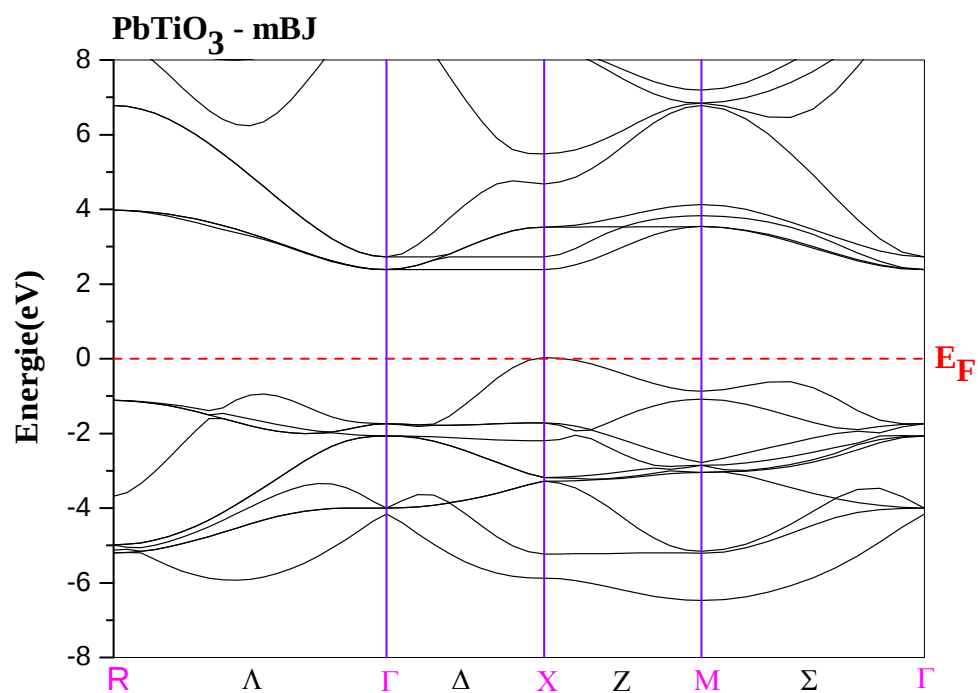
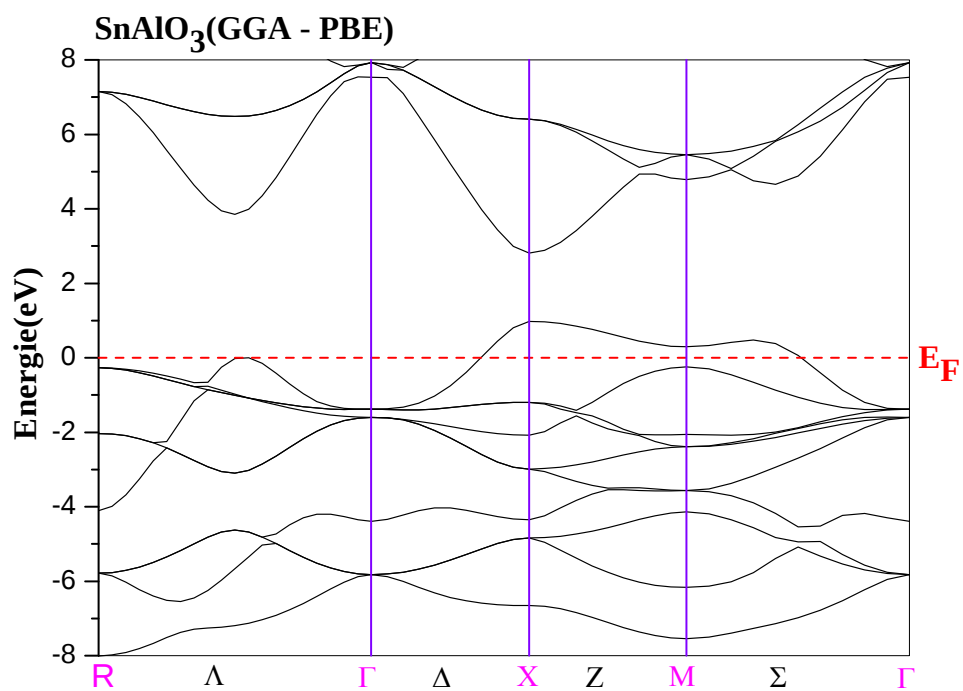


Figure IV.20: La structure des bandes d'énergie du composé PbTiO₃ obtenu par GGA-PBE, GGA-PBEsol et mBJ.



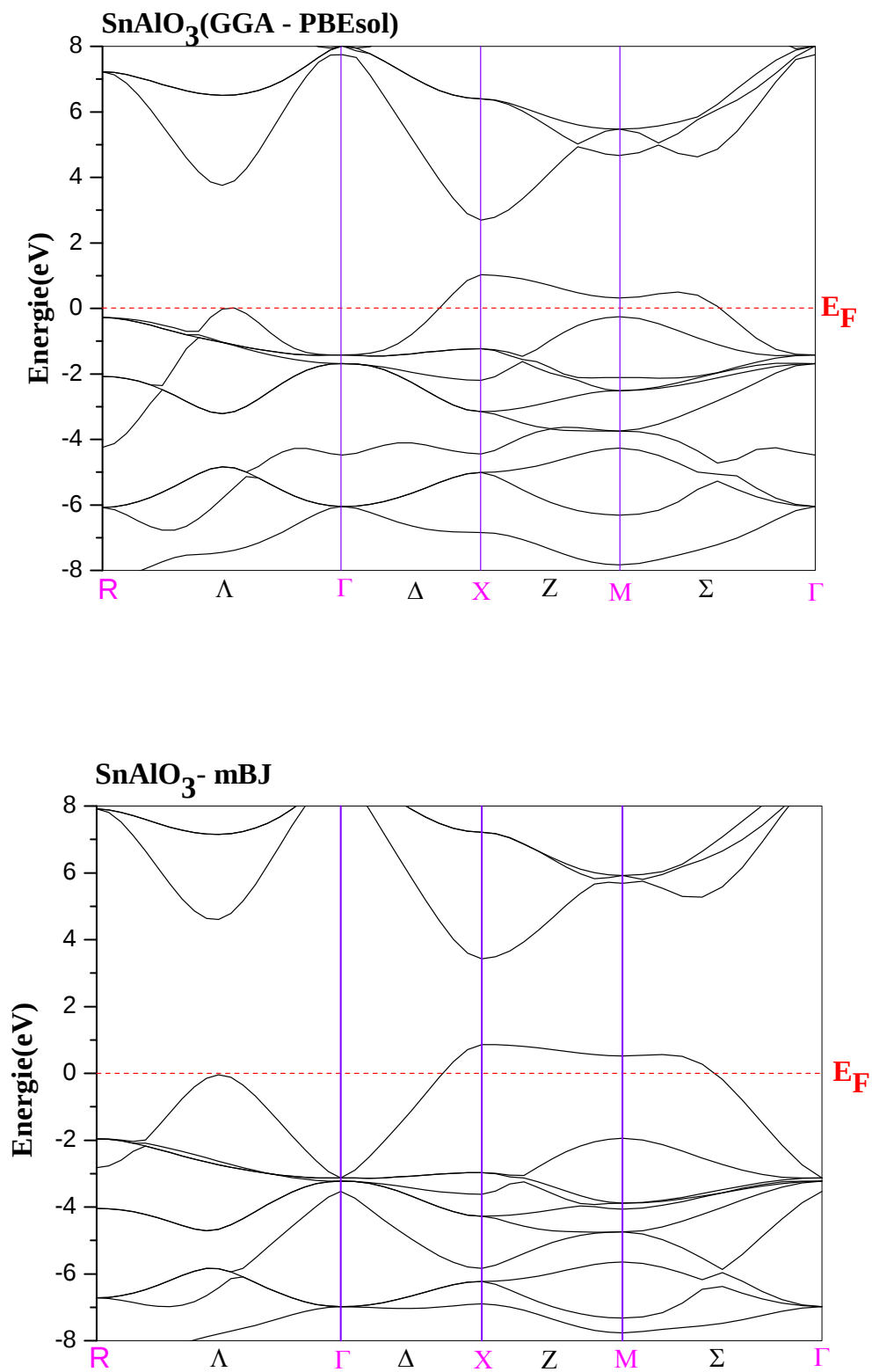


Figure IV.21: La structure des bandes d'énergie du composé SnAlO_3 obtenu par GGA-PBE, GGA-PBEsol et mBJ.

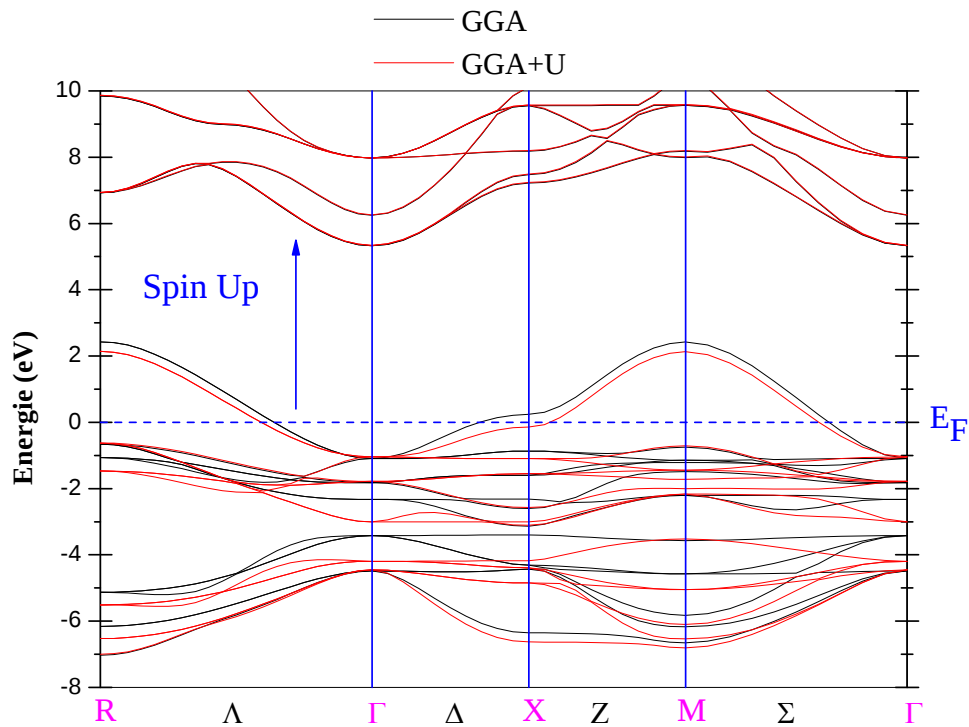


Figure IV.22: La structure des bandes d'énergie (spin majoritaire 'Up') du composé SrCo

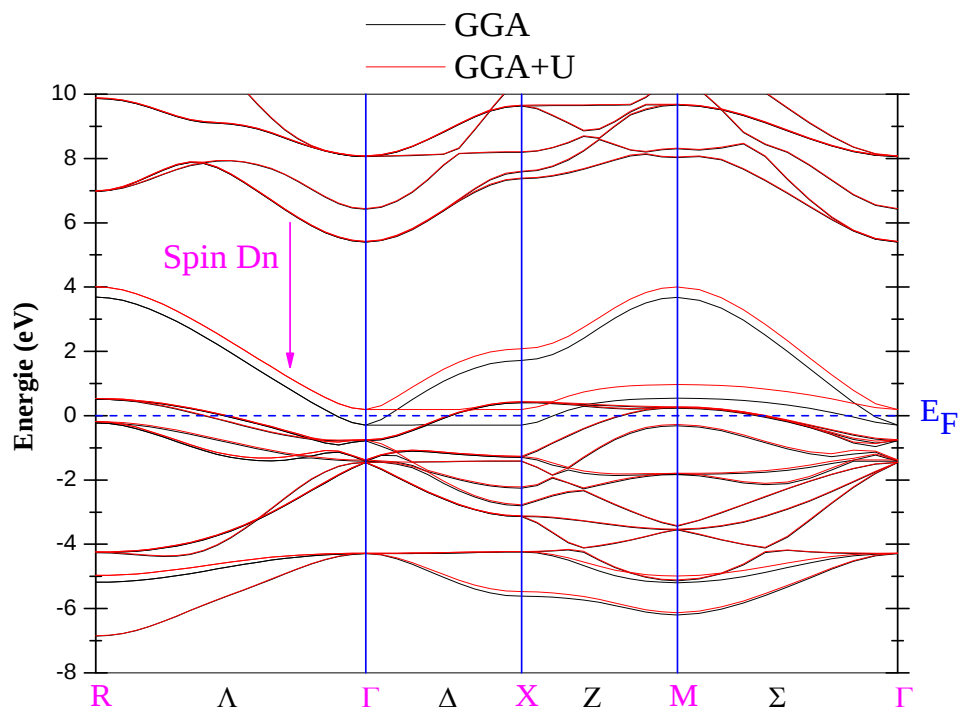


Figure IV.23: La structure des bandes d'énergie (spin minoritaire 'Dn') du composé SrCoO₃.

IV.4.2 Densités d'états totales et partielles :

En physique des solides, la densité d'états représente le nombre d'états quantiques compris entre E et $E+dE$. L'analyse de cette propriété physique permet de comprendre la constitution des bandes et l'origine de plusieurs comportements électroniques. Dans ce travail, on a tracé les densités d'états partielles et totales des différents composés pérovskites. L'intervalle d'énergie choisi se focalise sur le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction car cette région est responsable de la majorité des propriétés physiques des matériaux (liaison, transition électronique, gap d'énergie, etc.).

Les **Figures (IV.24→IV.30)** représentent les courbes des densités d'états partielles et totales de toutes les pérovskites étudiées dans ce travail. On peut constater que pour tous les composés, sauf SrCoO_3 , le haut de la bande de valence est constitué essentiellement par les états p-Oxygène avec une faible contribution des états (p-Th, d-Th, s-Al, p-Al, d-Bi, p-Bi, d-Ga, p-Ga, d-La et p-La). Le bas de la bande de conduction est une mixture de la contribution de tous les états avec prédominance des états p et d.

Pour SrCoO_3 , on a déjà noté qu'il est ferromagnétique, d'où on a une différence entre les courbes de la densité d'états pour les deux spins. Malgré cette différence qui est due à son comportement ferromagnétique, on note que le haut de la bande de conduction est dominé principalement par les états d-Cobalt en hybridation avec p-Oxygène, ce qui indique peut être un comportement covalent de la liaison C-O. Le bas de la bande de conduction est basé essentiellement sur les états d-Sr avec une faible contribution de tous les autres états de tous les éléments.

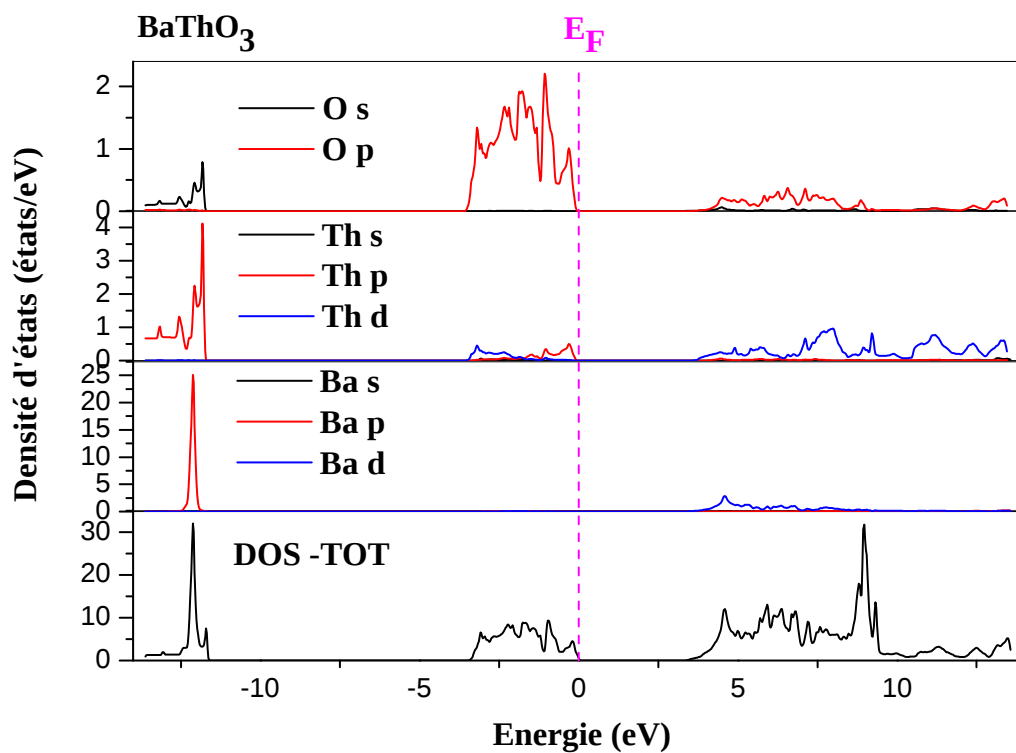


Figure IV.24: La densité d'états totale et partielle du composé BaThO₃.

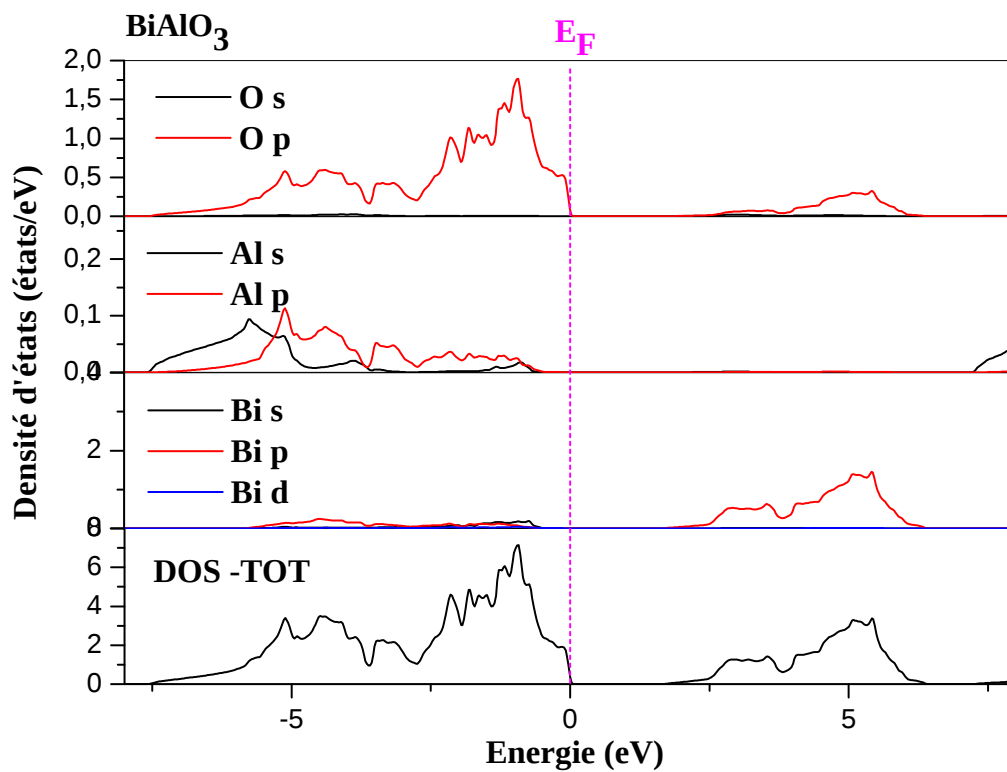


Figure IV.25: La densité d'états totale et partielle du composé BiAlO₃.

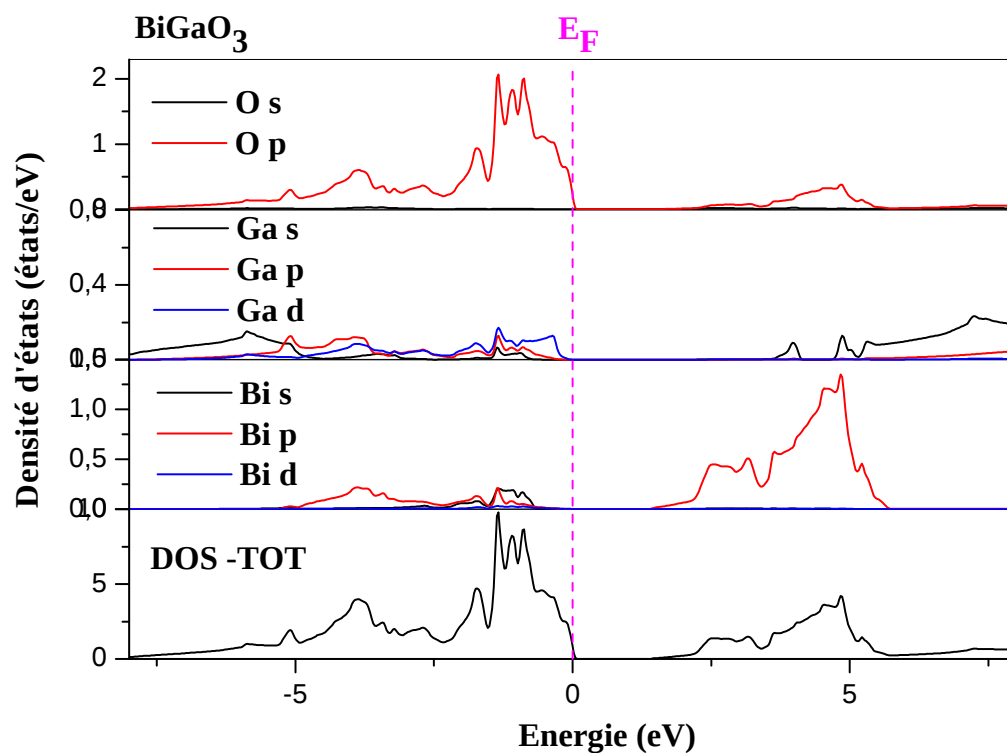


Figure IV.26: La densité d'états totale et partielle du composé BiGaO₃.

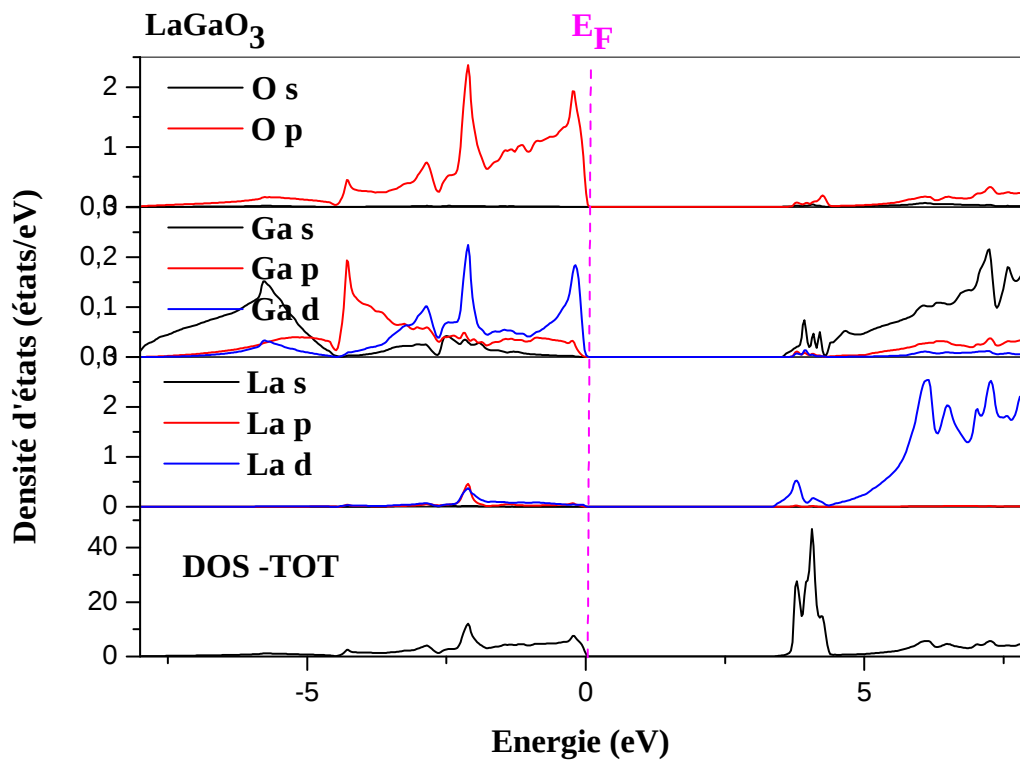


Figure IV.27: La densité d'états totale et partielle du composé LaGaO₃.

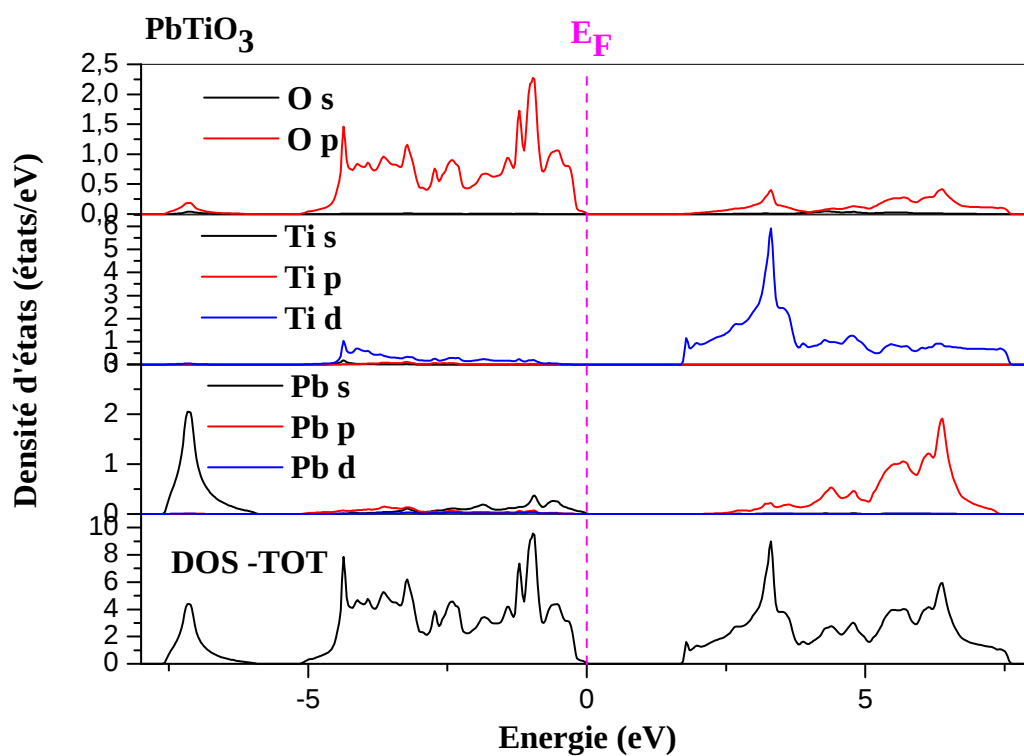


Figure IV.28: La densité d'états totale et partielle du composé PbTiO_3 .

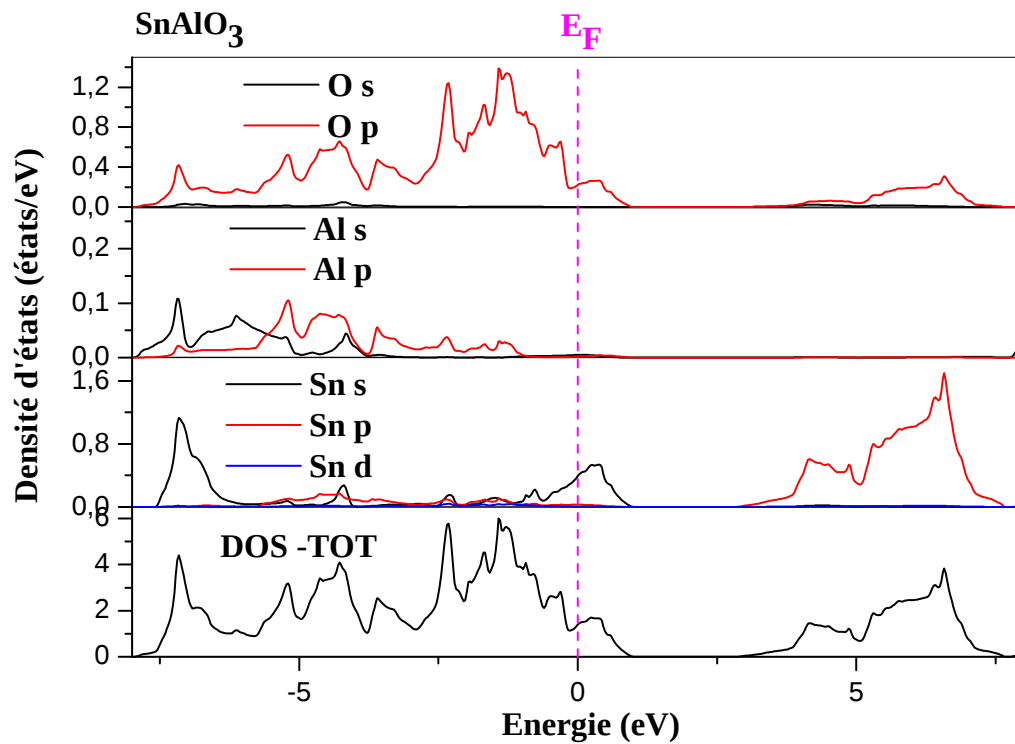


Figure IV.29: La densité d'états totale et partielle du composé SnAlO_3 .

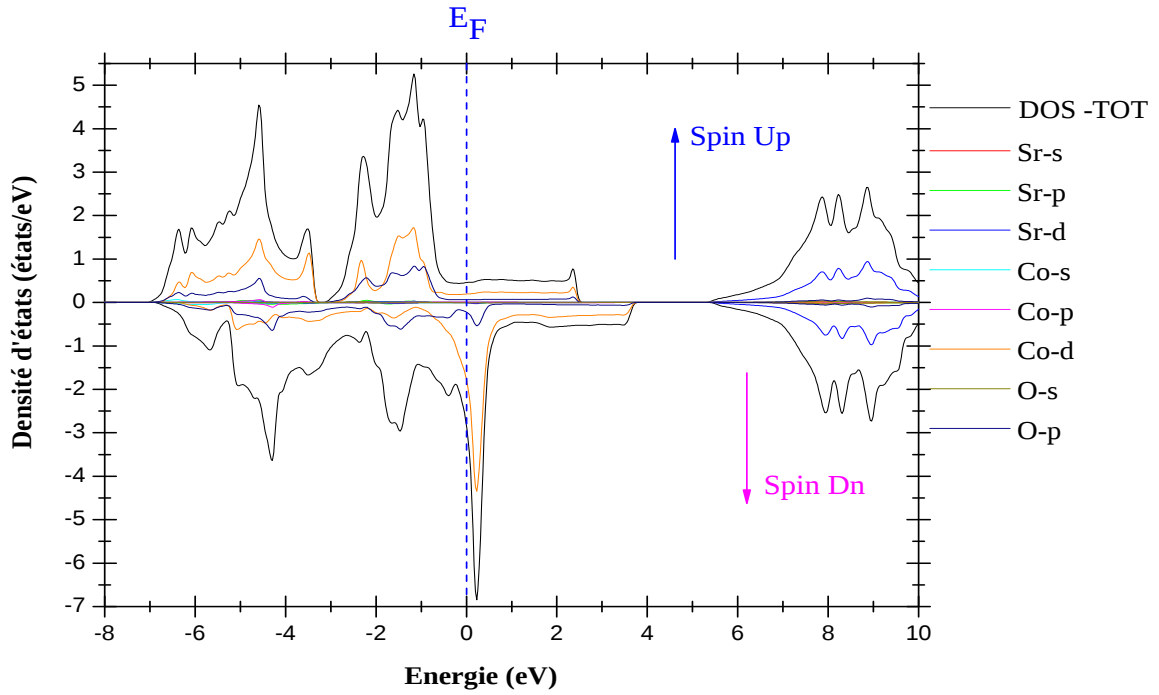


Figure IV.30: La densité d'états totale et partielle (spin majoritaire 'Up' et spin minoritaire 'Dn') du composé SrCoO_3 .

IV.5 Propriétés thermodynamiques :

Les propriétés thermodynamiques d'un matériau sont profondément liées aux vibrations du réseau après l'absorption ou bien la perte de l'énergie thermique. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés pour leurs études. Dans ce travail, l'objectif principal est d'étudier l'effet de la pression et de la température sur le volume de la maille élémentaire, le module de compressibilité et la capacité calorifique des différentes pérovskites étudiées en utilisant le model quasi harmonique implémenté dans le code Gibbs [61]. Pour une température et une pression données, un solide est en état d'équilibre qui correspond à l'énergie minimale de l'énergie Gibbs (hors-équilibre) qui est donnée par [62-65] :

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{\text{Vib}}[\theta(V), T] \quad (\text{IV.21})$$

Où $E(V)$, P , V et A_{vib} représentent respectivement l'énergie totale de la maille élémentaire, la pression hydrostatique, le volume de la maille élémentaire correspondant et un terme de vibration lié à la densité d'état des phonons. Le minimum de la fonction de Gibbs non équilibrée peut être déduit directement par l'expression suivante :

$$\left[\frac{\partial G^*(V,P,T)}{\partial V} \right]_{P,T} = 0 \quad (\text{IV.22})$$

La résolution de cette dernière équation permet la détermination de toutes les propriétés thermodynamiques citées dans l'objectif de notre travail.

L'étude de l'effet de la température et de la pression hydrostatique sur le volume de la maille élémentaire et sur le module de compressibilité des différentes pérovskites étudiées a été effectuée pour un intervalle de températures qui varie entre 0 et 600 K et un intervalle de pression hydrostatique qui varie entre 0 et 8 GPa. Pour l'étude de ces effets sur la capacité calorifique, l'intervalle de pression a été maintenu tandis que la température maximale choisie est celle qui correspond à la saturation (la limite de Dulong et Petit).

Les **Figures (IV.34→IV.36)** représentent la variation du volume de la maille élémentaire des pérovskites étudiées en fonction de la température et de la pression, d'où on remarque que le comportement de variation est le même pour tous les composés étudiés. Ces variations sont presque linéaires qui augmentent avec modération entre 0 et 100 K. Cette augmentation devient très prononcée une fois la température dépassant 100 K. D'autre part, pour une température donnée, la pression a tendance à diminuer le volume de la maille élémentaire, ce qui est évident car la vibration du réseau diminue ce qui peut être traduit par une baisse de la température ou bien une perte de l'énergie thermique.

Les variations du module de compressibilité dans les **Figures (IV.31→IV.33)** ont le même comportement que celui du volume mais il est inversé. Elles sont quasi linéaires qui diminuent légèrement entre 0 et 100 K. Cette diminution devient plus prononcée en dépassant cette température limite, ce qui est évident car l'augmentation de la température augmente les

vibrations du réseau et par conséquent, la rigidité des matériaux diminue. D'autre part, pour une température donnée, si on augmente la pression, le module de compressibilité augmente car la pression diminue la vibration du réseau.

Les **Figures (IV.37→IV.39)** montrent les variations de la capacité calorifique à volume constant C_v en fonction de la pression hydrostatique et de la température. Ces variations à basse température ont toutes un comportement linéaire qui deviennent proportionnelles à T^3 lorsque la température augmente. À très hautes températures, toutes les variations se convergent vers la limite de Dulong-Petit. Ces valeurs de saturation sont très proches de la valeur théorique ($C_v \approx 3Nk_B$). D'autre part, on note que la pression a un faible effet sur ses variations.

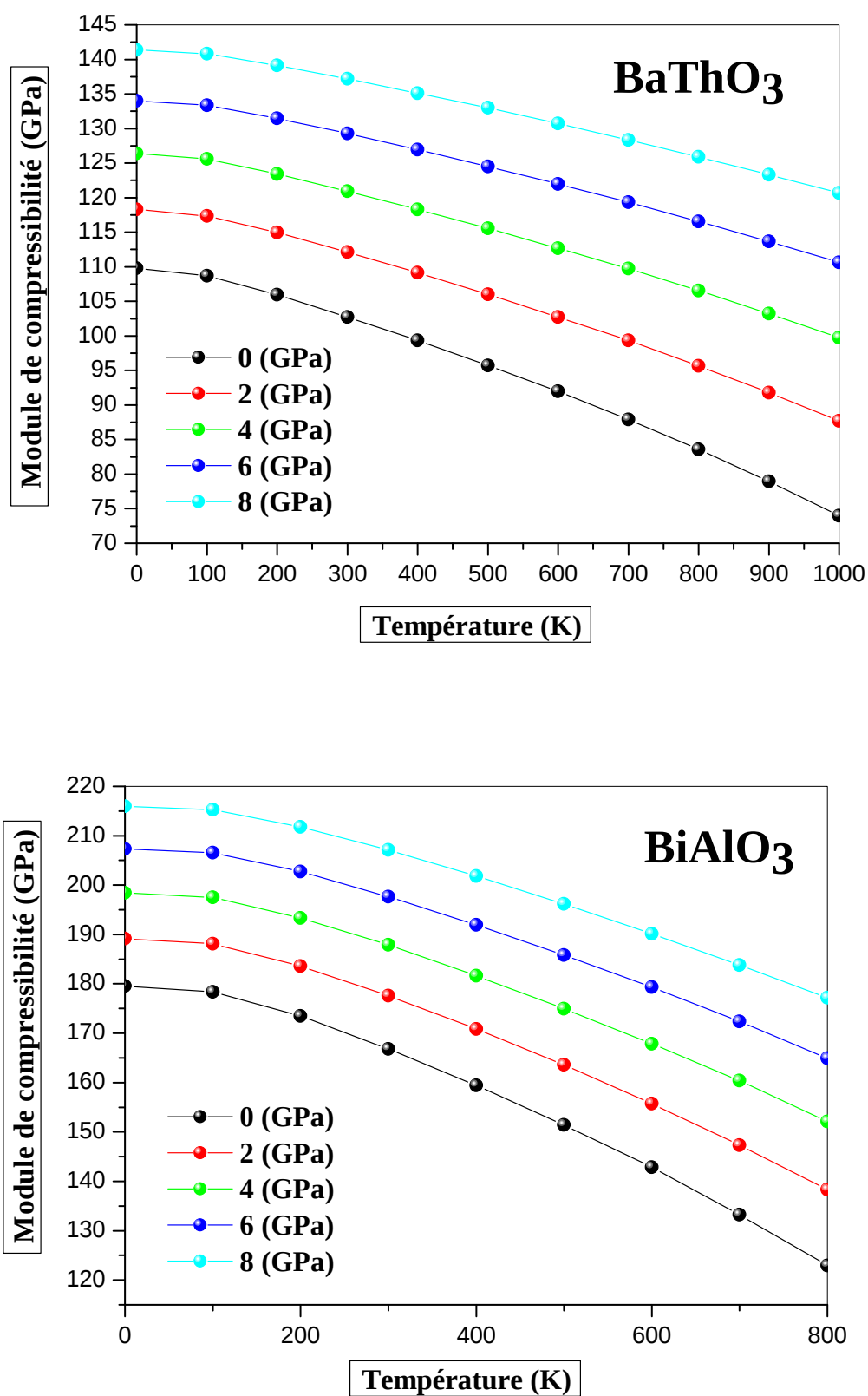


Figure IV.31: La Variation du module de compressibilité en fonction de la température à des différentes pressions des composés BaThO_3 et BiAlO_3 .

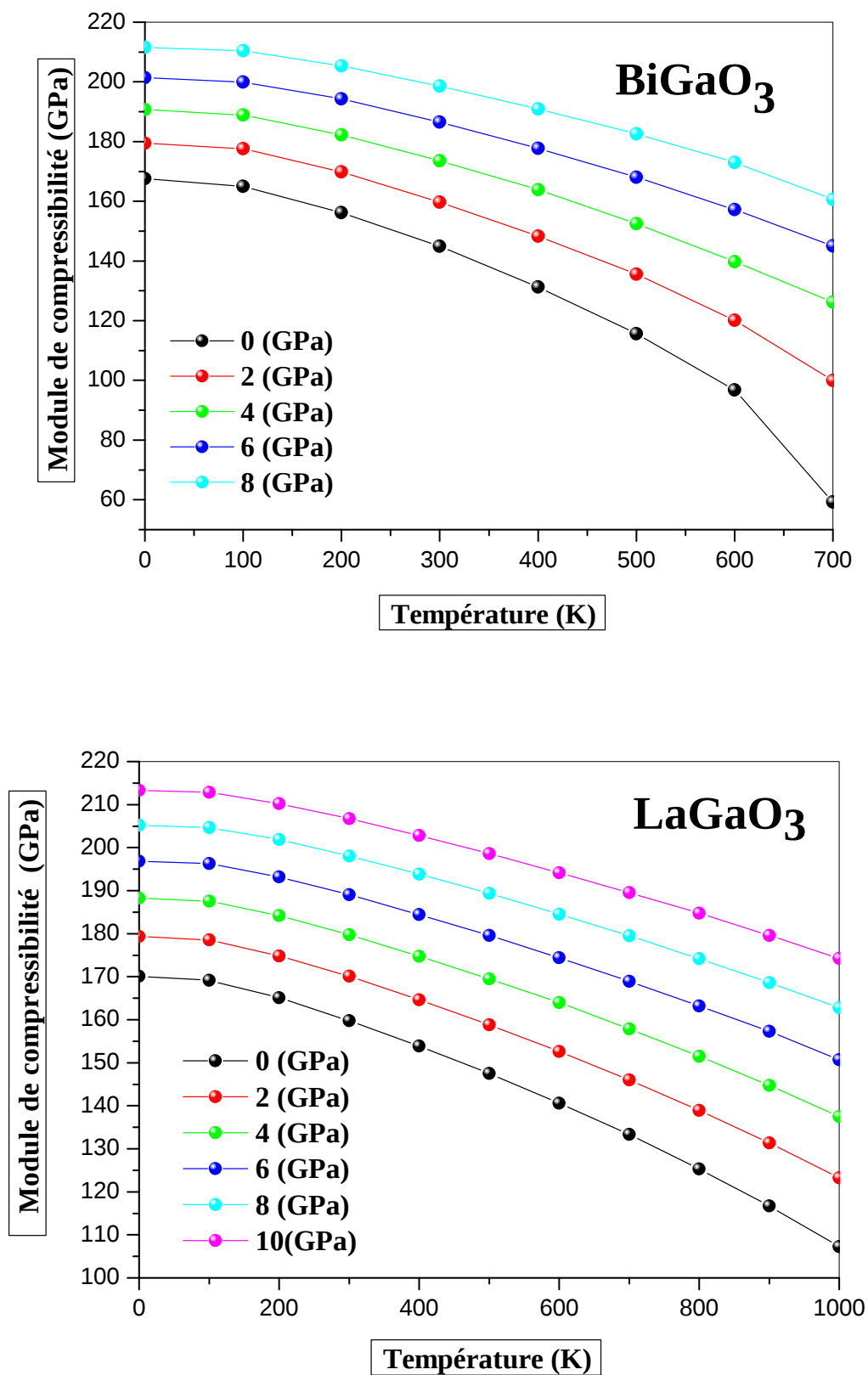


Figure IV.32: La Variation du module de compressibilité en fonction de la température à des différentes pressions des composés BiGaO_3 et LaGaO_3 .

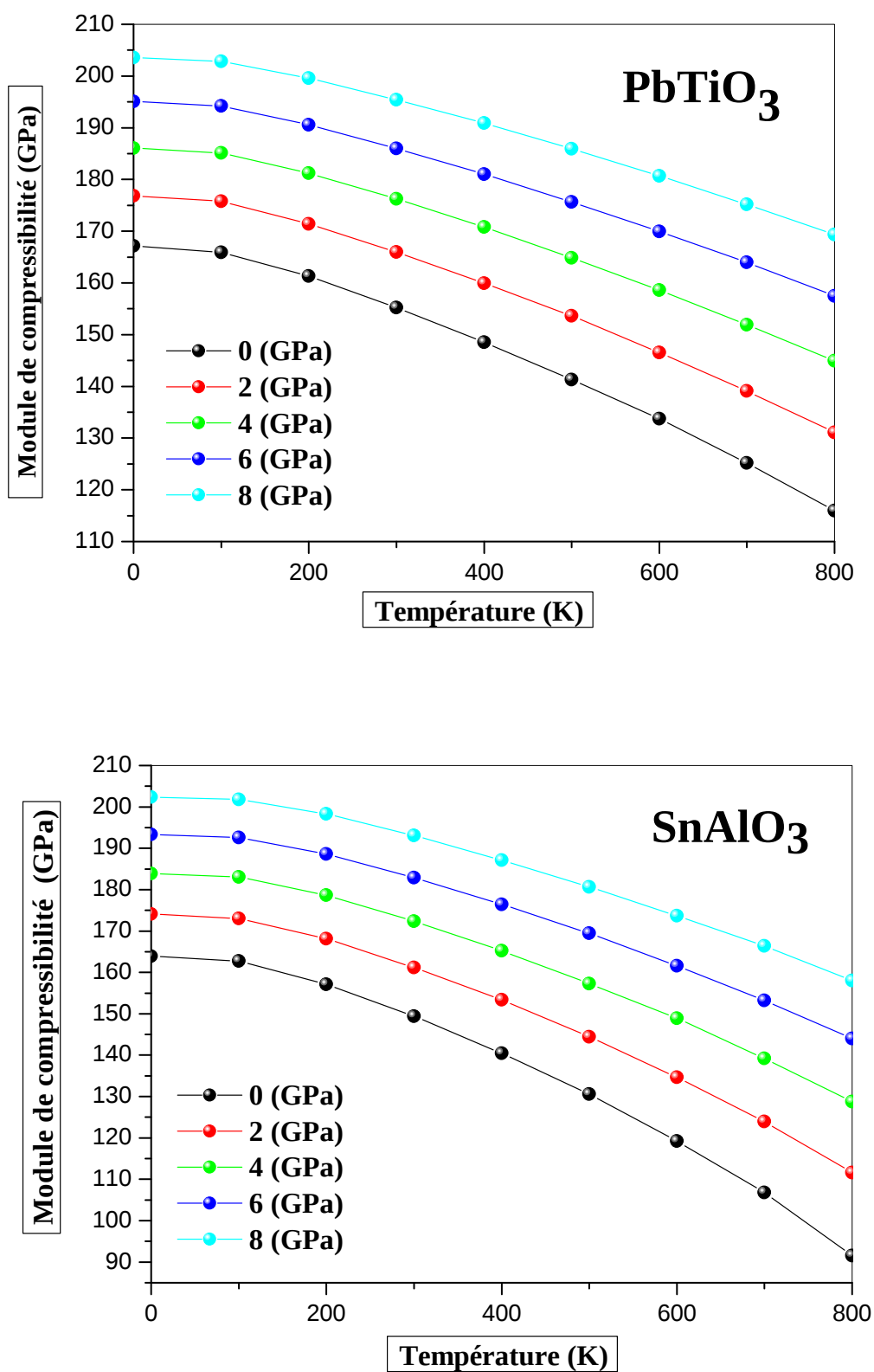


Figure IV.33: La Variation du module de compressibilité en fonction de la température à des différentes pressions des composés PbTiO_3 et SnAlO_3 .

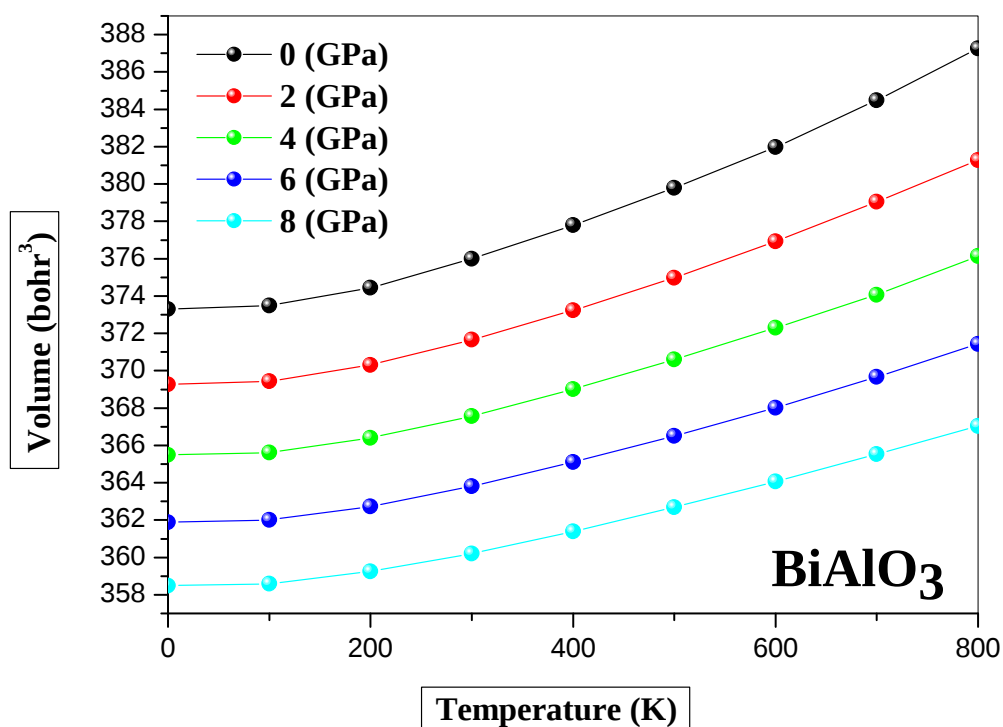
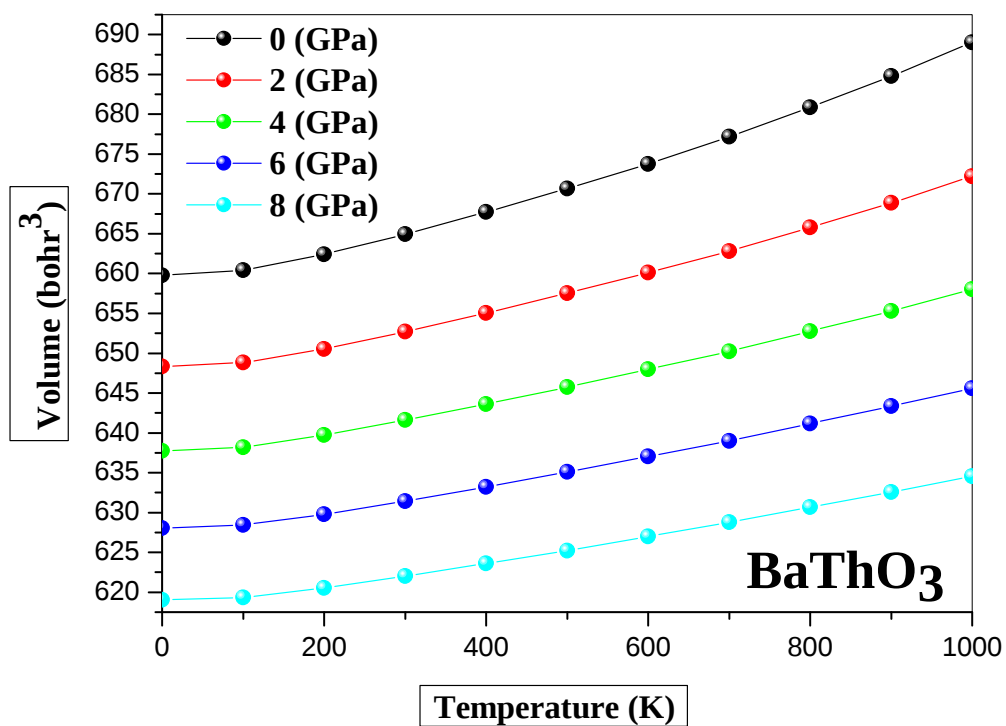


Figure IV.34: La Variation du volume en fonction de la température à des différentes pressions des composés BaThO₃ et BiAlO₃.

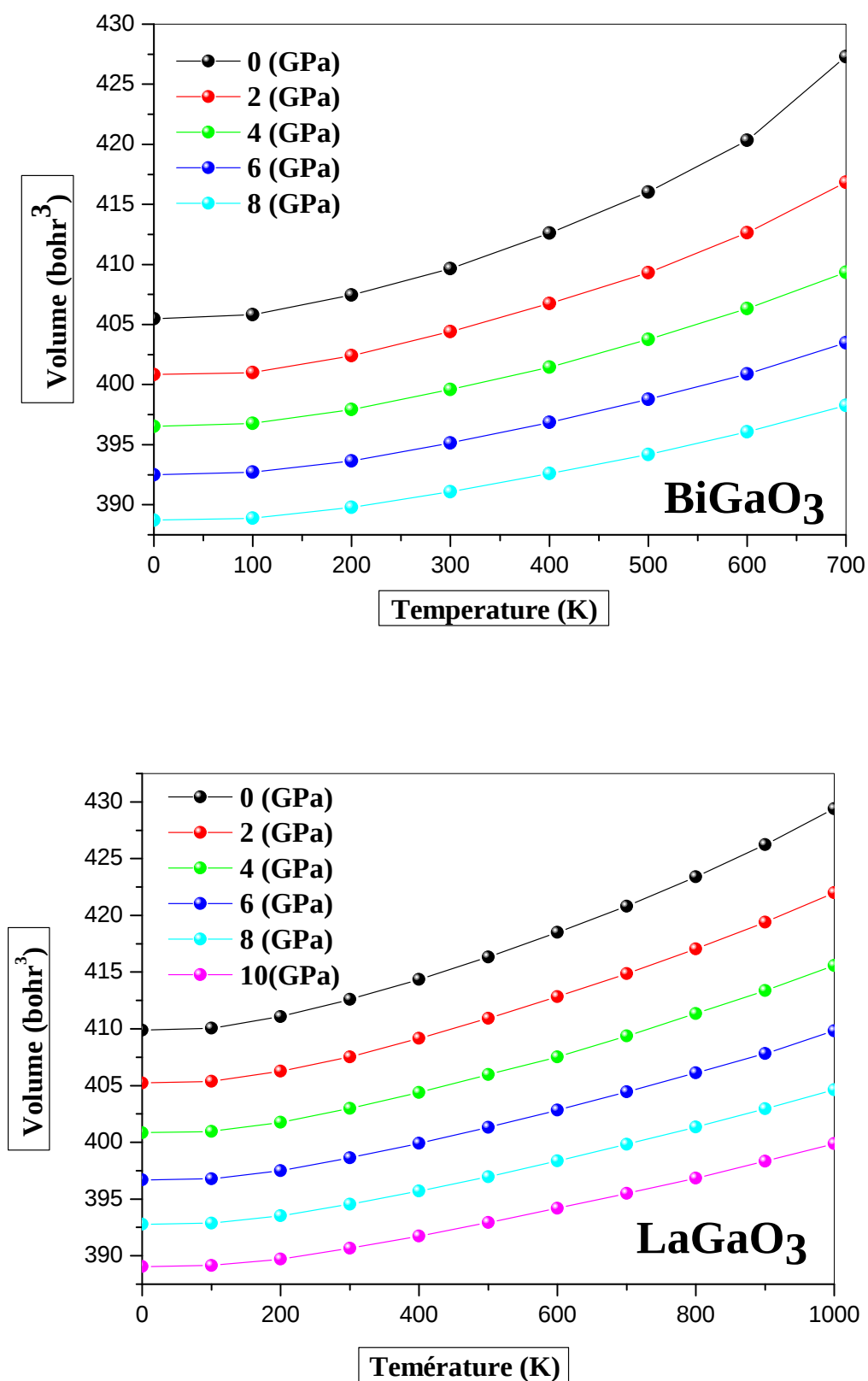


Figure IV.35: La Variation du volume en fonction de la température à des différentes pressions des composés et LaGaO₃.

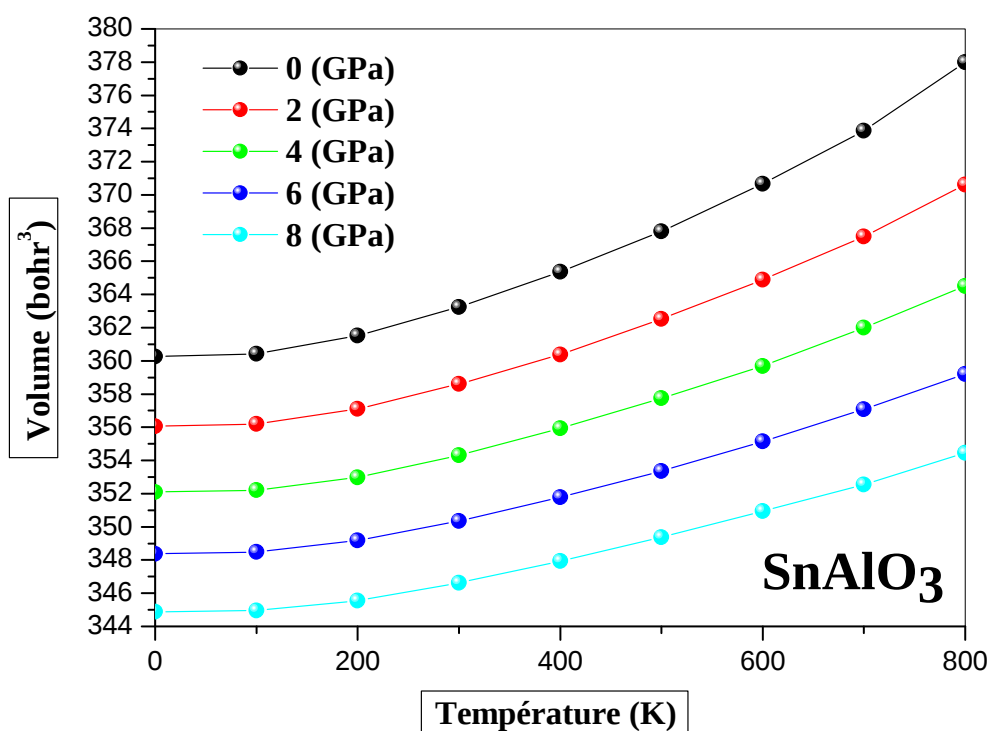
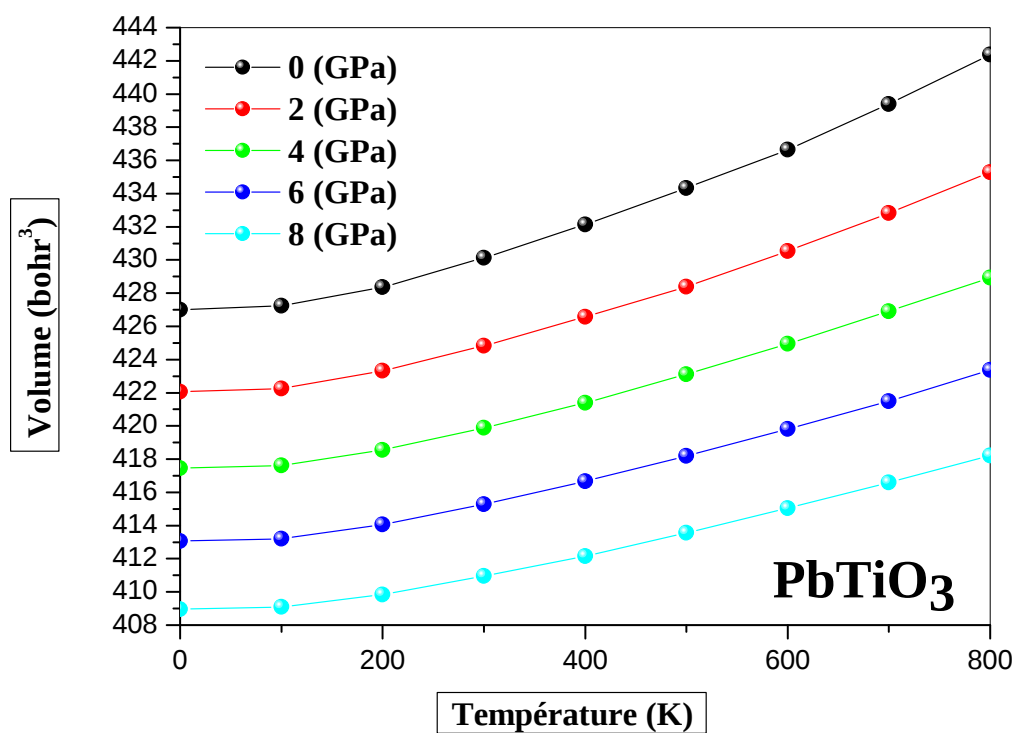


Figure IV.36: La Variation du volume en fonction de la température à des différentes pressions des composés PbTiO₃ et SnAlO₃.

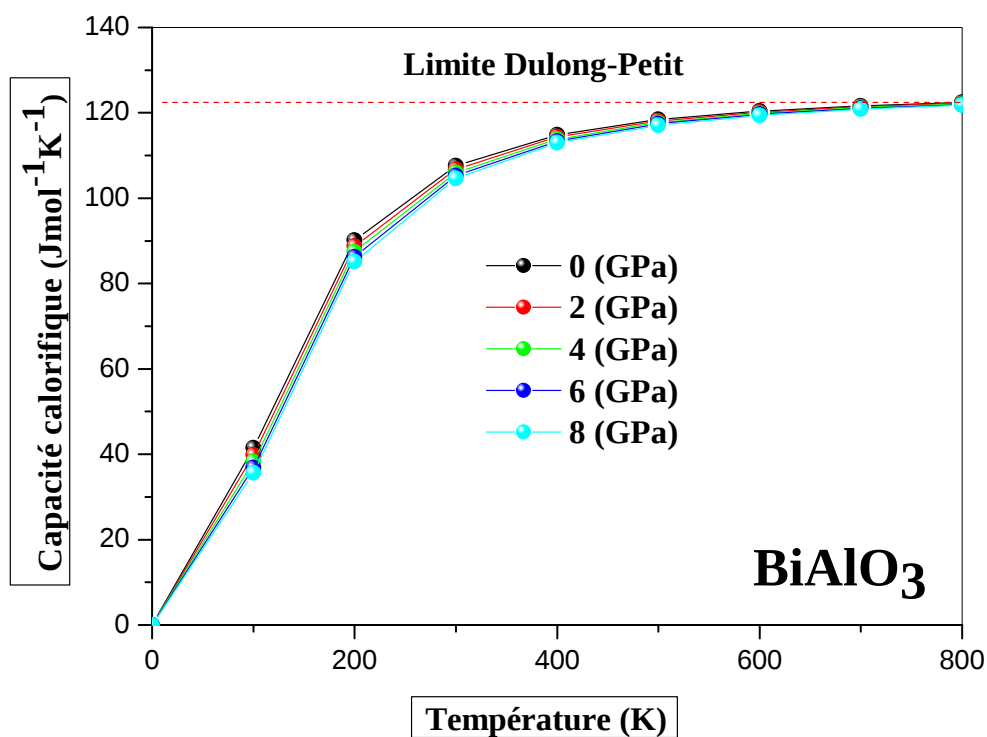
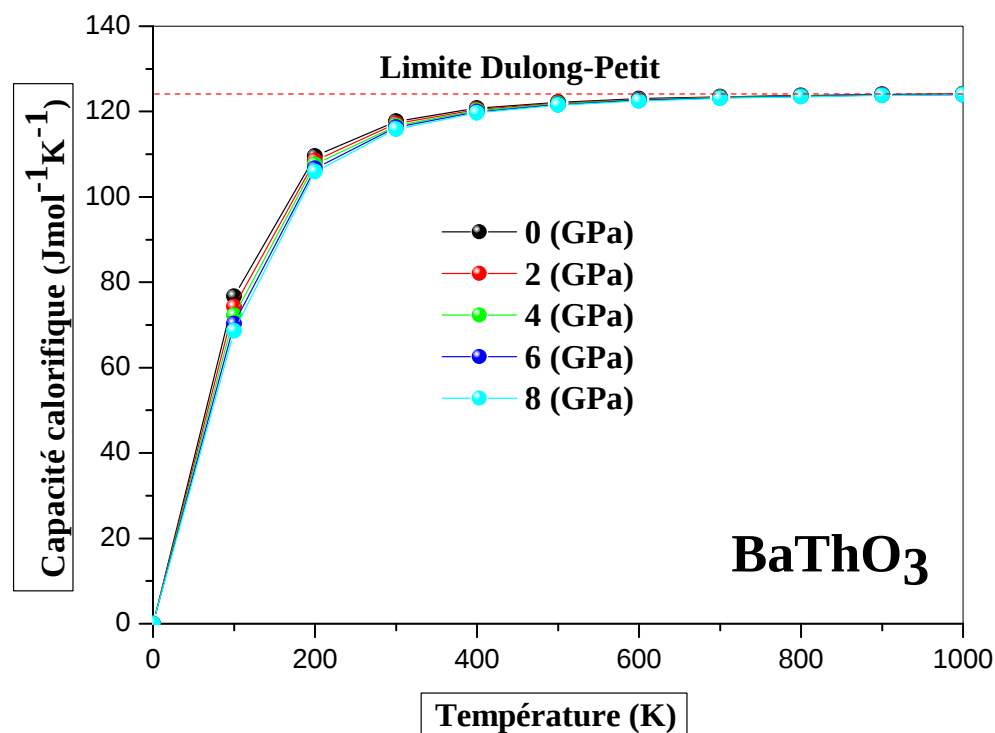


Figure IV.37: La variation de la capacité calorifique en fonction de la température à des différentes pressions des composés BaThO_3 et BiAlO_3 .

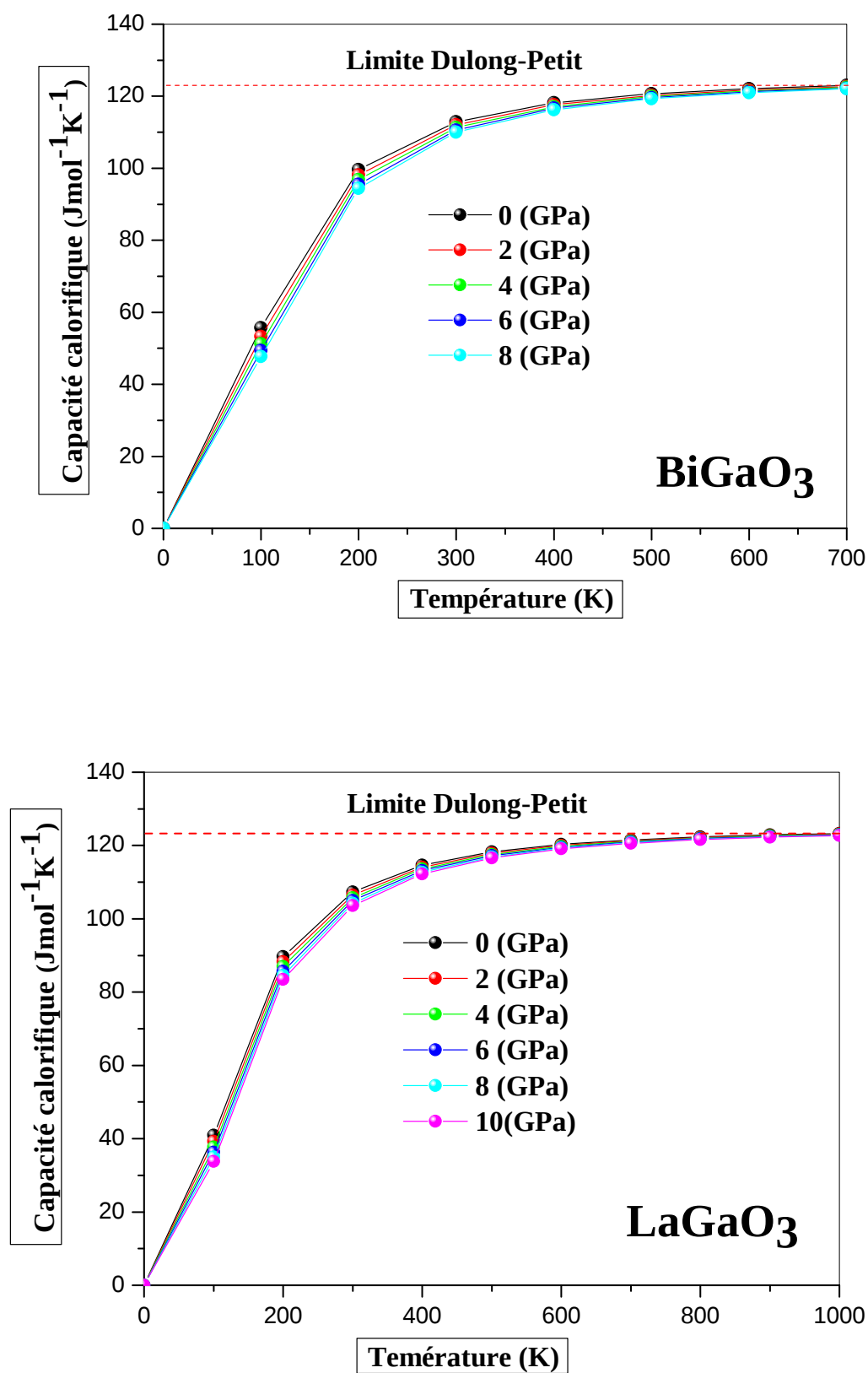


Figure IV.38: La variation de la capacité calorifique en fonction de la température à des différentes pressions des composés BiGaO_3 et LaGaO_3 .

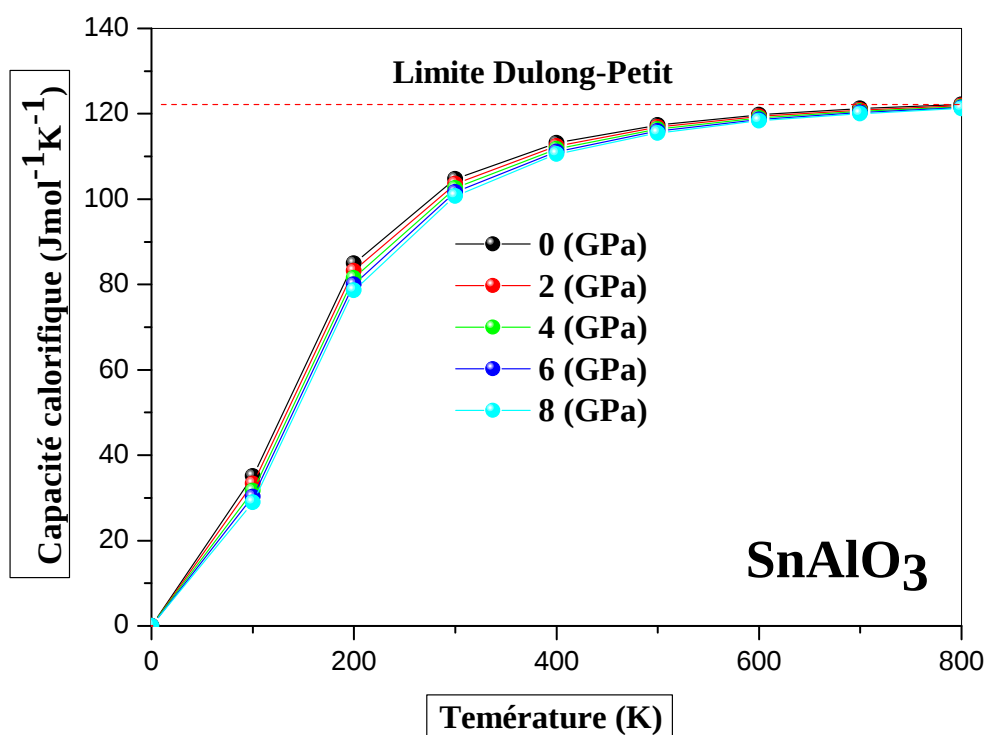
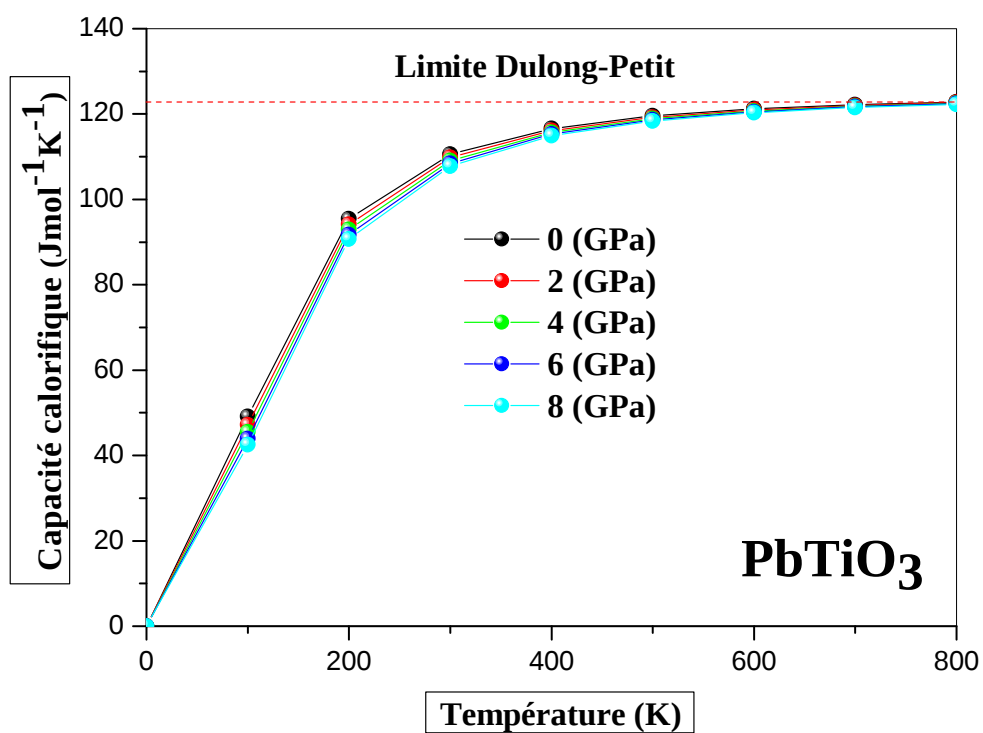


Figure III.39: La variation de la capacité calorifique en fonction de la température à des différentes pressions des composés PbTiO_3 et SnAlO_3 .

Références bibliographiques:

- [1] Chenine Djohar. Thèse De Doctorat « Etude Ab-initio des Propriétés structurales Optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites » 2018/2019.
- [2] Eduardo Caetano Camilo de Souza, Reginaldo Muccillo, Materials Research, 13 (3) (2010) 385.
- [3] A.S.Verma, A.Kumar, J.Alloys.Comp.541 (2012)210.
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S.K. Trickey, Comput. Phys. Commun. 59 (1990) 339.
- [5] D.D. Koelling, B.N. Harmon, J. Phys. C: Solid State Phys. 10 (1977) 3107.
- [6] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof / Phys. Rev. Lett., 77 (1996)3865.
- [7] P. Blochl, O. Jepsen, and O. K. Andersen / Phys. Rev. B, 49 (1994) 16223.
- [8] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, (1944) 244.
- [9] G. Murtaza A, Iftikhar Ahmad A, B. Amin A, A. Afaq B, M. Maqbool C, J. Maqssod A, I. Khan A, M. Zahid A, Optical Materials 33 (2) 553–557.
- [10] Huizhi Lv, Hongwei Gao, Yue Yang, Lekun Liu, Catalysis A: General 404 (2011) 54–58.
- [11] Jie Cui, WeiLiu .Physica B 405 (2010) 4687–4690.
- [12] A.Bouhemadou , R.Khenata , B.Amrani Physica B 404 (2009) 3534–3538.
- [13] Hai Wang,Biao Wang,Qingkun Li,Zhenye Zhu,Rui Wang, C. H. Woo4.
- [14] K. Ephraim Babu, N. Murali, K. Vijaya Babu, Paulos Taddesse Shibeshi, V. Veeraiah. Light and Its Interactions with Matter Aip Conf.Proc.1620.173-178 (2014).
- [15] M. Saiful Islam.Solid State Ionics 154–155 (2002) 75– 85.
- [16] S. J. Mousavi¹, M. R. Abolhassani², P. Poorahmad¹, A. Javid-Jam¹, A. Poorhabib-Yekta¹, Journal of Applied Mathematics, Islamic Azad University of Lahijan Vol.5, No.17, summer 2008.
- [17] Meng-Qiu Cai, Chun-Hong Tang, Xin Tan, Hui-Qiu Deng, Wang-Yu Hu, Ling-Ling Wang, Yan-Guo Wang, Surface Science 601 (2007) 5412–5418.
- [18] Piyawong Poopanya, AnuchaYangthaisong 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.
- [19] Shakeel Ahmad Khandy , Dinesh C. Gupta.Int J Quantum Chem. 2017;00:e25351.
- [20] Shakeel Ahmad Khandy,Ishtihadah Islam,Zahid Saleem Ganain, Dinesh C. Gupta, Khursheed Ahmad Parrey.Journal of Electronic Materials, Vol. 47, No. 1, 2018.
- [21] Y. Wang et al. / Materials Letters, 75 (2012) 39-41.
- [22] S. Balamurugan et al. / Journal of Solid State Chemistry, 178 (2005) 3431–3436.
- [23] P. Bezdzicka et al. / Z. anorg. allg. Chem., 619 (1993) 7-12.

- [24] S. Mehmood et al. / Materials Chemistry and Physics 196 (2017) 222-228.
- [25] M. Musa Saad H.-E. / Journal of Science: Advanced Materials and Devices, 2 (2017) 115-122.
- [26] Ting Jia et al. / RSC Adv., 7(2017) 38798.
- [27] Martin Hoffmann et al. / Physical Review B, 92(2015) 094427.
- [28] Zahid Ali and Iftikhar Ahmad / Journal of Electronic Materials, 42 (2013) 438-444.
- [29] Jun Hee Lee and Karin M. Rabe / Physical Review B, 107(2011)067601.
- [30] D.C. Wallace, Thermodynamics of Crystals, Willey, New York, 1972.
- [31] M. Jamal et al. / Computational Materials Science 95 (2014) 592–599.
- [32] M. Jamal et al. / Journal of Alloys and Compounds 735 (2018) 569-579.
- [33] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Trickey, Full-potential, linearized augmented Plane wave programs for crystalline systems, Comput. Phys. Commun. 59 (1990) 399.
- [34] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran, L.D. Marks, WIEN2k, An Augmented Plane Wave+Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2018 ISBN 3-9501031-1-2.
- [35] B. Sahli et al. J. Alloys Compd., 635 (2015)163.
- [36] M.J. Mehl, B.K. Klein, D.A. Papaconstantopoulos, Intermetallic compound: principle and practice, in: J.H. Westbrook, R.L. Fleischeir (Eds.), Principles, vol. I, John Wiley and Sons, 1995.
- [37] W. Voigt, Lehrbush der Kristallphysik, Taubner, Leipzig, 1928.
- [38] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, Elastic Constants and Their Measurements, McGraw-Hill, New York, NY, 1973.
- [39] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht, P. C. Schmidt, Intermetallics 11(2003) 23.
- [40] C. Zener, Elasticity and Anelasticity of Metals, University of Chicago Press, Chicago, 1948.
- [41] S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski, Physical Review Letters, 101 (2008) 055504.
- [42] R. Hill / Proc. Phys. Soc. A, 65 (1952) 349.
- [43] O. L Anderson, J. Phys. Chem. Solids 24, 909 (1963).
- [44] D. C. Wallace, Thermodynamics of Cristals , Willey, New York ; (1972).
- [45] Rasul Bakhsh Behram, M.A.Iqbal , S.M.Alay-e-Abbas , M.Sajjad , M.Yaseen , M. ImranArshad, G.Murtaza, Materials Sciencein Semiconductor Processing41 (2016)297–

303.

- [46] Geoffrey Tse, Dapeng Yu, Asian Journal of Current Engineering and Maths 4:5, September – October (2015) 56 – 61.
- [47] Rasna Thakur, Rajesh K. Thakur , N.K. Gaur, Appl. Phys A, 118 (2015) 869–876.
- [48] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 (2009), 226401(1) –226401(4).
- [49] Radi A. Jishi et al. / J. Phys. Chem. C, 118 (2014) 28344–28349.
- [50] N. V. Chezhina, É. V. Bodritskaya, N.A. Zhuk, V.V. Bannikov, I. R. Shein, and A. L. Ivanovskioe.
- [51] Y. Benaissa Cherif, A. Boukortt, S. Meskine, H. Bennacer, A. Zaoui, Computational Condensed Matter (2019).
- [52] S. Piskunov, E. Heifets, R.I. Eglitis, G. Borstel, Comp. Mater. Sci 29 (2004) 165–178.
- [53] Alexander I. Lebedev, Journal of Alloys and Compounds 580 (2013) 487–490.
- [54] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, Elastic Constants and Their Measurements, McGraw-Hill, New York, NY, 1973.
- [55] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht, P. C. Schmidt, Intermetallics, 11(2003) 23.
- [56] S. Mathi Jaya, R. Jagadish, R. S. Rao, and R. Asokamani / Phys. Rev. B, 43 (1991) 13274.
- [57] Min Zhuang, Weiyi Zhang, An Hu, and Naiben Ming / Phys. Rev. B, 57 (1998) 13655.
- [58] S. Balamurugan, E. Takayama-Muromachi / Journal of Solid State Chemistry 179 (2006) 2231-2236.
- [59] Youwen Long et al. / J. Phys.: Condens. Matter 23 (2011) 245601.
- [60] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, Comput. Phys. Commun. 158 (2004) 57.
- [61] M.A. Blanco, A. Martin Pendas, E. Francisco, J.M. Recio, and R. Franco, J. Molec. Struct. Theochem. 368 (1996) 245
- [62] M. Florez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, and A. Martin Pendas, Phys. Rev. B 66 (2002) 144112.
- [63] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco and A. Martin Pendas, J. Phys. Chem. 102.
- [64] E. Francisco, M.A. Blanco and G. Sanjurjo, Phys. Rev. B 63 (2001) 094107.
- [65] J.P. Poirier, Introduction to the Physics of the Earth's Interior, vol. 39, Cambridge University Press, Oxford, 2000.

CONCLUSION

Ce travail avait pour objectif l'étude des propriétés structurales, la détermination des propriétés élastiques par l'étude de la stabilité mécanique, les propriétés électroniques et thermodynamiques des matériaux pérovskites BaThO_3 , BiAlO_3 , BiGaO_3 et LaGaO_3 , PbTiO_3 et SnAlO_3 , SrCoO_3 par la méthode FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2k. En adjoignant plusieurs fonctionnelles récentes pour l'évaluation du potentiel d'échange et de corrélation : GGA-PBE et GGA-PBEsol sont utilisées pour la partie structurale, GGA-PBEsol, GGA-PBE et mbj sont utilisées pour la partie électronique.

Les propriétés structurales :

Les volumes optimaux des cellules unitaires sont utilisés pour évaluer les constantes de réseau, le module de compressibilité B , sa première dérivée B' et les énergies de l'état fondamental pour tous les composés étudiés. Ces résultats sont en bon accord avec les valeurs expérimentales.

Propriétés élastiques et mécaniques :

Les valeurs obtenues des constantes élastiques C_{ij} sont en très bon accord avec celles trouvées théoriquement par d'autres travaux antérieurs, comme nous notons l'absence de résultats expérimentaux d'autres grandeurs mécaniques liées, notamment le module de Young, le module de cisaillement, le facteur d'anisotropie, le coefficient de Poisson et la température de Debye.

Propriétés électroniques :

Les structures de bandes qui sont obtenues par GGA-PBE, GGA-PBEsol et mBJ ont les mêmes topologies avec des décalages seulement entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction sans aucun changement de la nature des gaps d'énergie.

La densité d'état électronique (DOS) est l'une des propriétés électroniques les plus importantes. On peut la considérer comme un moyen de déchiffrement. La détermination des spectres de densité d'états totale et partielle nous permet de mieux comprendre la structure de

bande, connaître la nature et les états responsables des liaisons, connaître le type d'hybridation, déterminer le caractère prédominant pour chaque région.

 Propriétés thermodynamiques :

Les propriétés thermiques sont prédites par le biais du modèle quasi harmonique dans un intervalle de températures qui varie entre 0 et 600 K et un intervalle de pression hydrostatique qui varie entre 0 et 8 GPa, cette partie permet d'avoir une idée globale sur l'effet de la température et de la pression sur certaines grandeurs telle que le module de compressibilités, le volume, la capacité calorifique.

Résumé :

Dans ce projet, nous avons étudié les propriétés structurales, mécaniques, électroniques et thermodynamiques des matériaux pérovskites (BaThO_3 , BiAlO_3 , BiGaO_3 et LaGaO_3 , PbTiO_3 , SnAlO_3 et SrCoO_3). En utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2k. En adjoignant plusieurs fonctionnelles récentes pour l'évaluation du potentiel d'échange et de corrélation : GGA-PBE et GGA-PBEsol.

Les résultats des propriétés structurales sont en bon accord avec ceux trouvés antérieurement et les valeurs des constantes élastiques trouvées confirment la stabilité mécanique de tous les composés étudiés. Nous avons calculé les structures de bandes et les densités d'états pour nos matériaux. On remarque que tous les composés sont non-métalliques (sauf qui a un gap d'énergie de nature direct $\Gamma - \Gamma$) ont un gap d'énergie de nature indirect. Les valeurs trouvées par les fonctionnelles GGA-PBE et GGA-PBEsol sont similaires et elles sont sous-estimées par rapport aux valeurs trouvées par mBJ. En utilisant le modèle de Debye quasi-harmonique, nous avons étudié différentes propriétés thermiques à des températures et de pressions différentes.

Mots clés : WIEN2K, FP-LAPW, pérovskites, DFT, GGA, LDA, mBJ.

Abstract:

In this work, we studied the structural, elastic, electronic and thermodynamic properties of perovskites (BaThO_3 , BiAlO_3 , BiGaO_3 et LaGaO_3 , PbTiO_3 et SnAlO_3 , SrCoO_3) using the full potential linearized augmented plane waves method (FP-LAPW) I have calculated the present parameters for the cubic compounds (Young modulus, shear modulus, Poisson ratio, Zener anisotropy and the Debye temperature) were determined by the theoretical model implemented in the IRelast code. We have employed the GGA (PBEsol) and GGA (PBE)

using the WIEN2K code we have used the approximation (mBJ: modified Becke-Johnson) with the previous approximations to improve the results. These materials are of great importance in the field of electronics. Finally, we have analyzed the thermodynamic properties using the quasi-harmonic Debye model to complete the fundamental characterization.

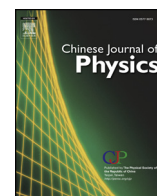
Key words: WIEN2K, FP-LAPW, perovskite, DFT, GGA, LDA, mBJ.

ملخص :

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمرنة والديناميكية للبيروفسكايت SrCoO_3 و SnAlO_3 و LaGaO_3 , PbTiO_3 و BaThO_3 , BiAlO_3 , BiGaO_3 وذلك باستخدام طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً مع الكمون الكلي (FP-LAPW) في إطار نظري الكثافة الوظيفية (DFT) المزودة في برنامج Wien2k كمون التبادل والترابط عولج بتقريبات مختلفة GGA و mBJ. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن هاته المركبات بالنسبة إلى الخصائص الميكانيكية مستقرة.

بالنسبة إلى الخصائص الإلكترونية، تشير نتائجنا أننا لمركبات لها طابع غير معدني وأكدت الخصائص المرنة الثبات الميكانيكي لها. وفي الأخير باستخدام نموذج Debye شبه التوافقي الذي تم تطبيقه في حساب Gibbs، قدمنا دراسة توافقية لتأثير درجة الحرارة والضغط على مركباتنا.

الكلمات المفتاحية: الخصائص الهيكلية، بيروفسكايت، Gibbs، GGA و mBJ.



Pressure effect on mechanical, magnetic and optoelectronic properties of SrCoO₃-Perovskite: FP-(L)APW + lo investigation



S. Mokrane^{a,*}, H. Bouafia^b, B. Sahli^b, B. Abidri^{a,*}, B. Djebour^b, S. Hiadsi^c, D. Rached^a

^a Laboratoire des Matériaux Magnétiques, Université Djillali Liabès, Sidi Bel-Abbes 22000, Algeria

^b Laboratoire de Génie Physique, Université Ibn Khaldoun, Tiaret 14000, Algeria

^c Laboratoire de Microscopie Electronique et Sciences des Matériaux, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf, département de génie physique, BP1505 El m'haouar, Oran, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

SrCoO₃

FP-(L)APW + lo

Mechanical stability

Magnetic and optoelectronic properties

ABSTRACT

The present work is a complementary and comparative study to the work already done on elastic, magnetic and optoelectronic behaviors of SrCoO₃, from which we have studied the effect of hydrostatic pressure on these behaviors. FP-(L)APW + lo method was used with GGA-PBE and GGA-PBESol as exchange-correlation functional. The structural results obtained by GGA-PBESol at zero pressure are in perfect agreement with those found previously in comparison with those obtained by GGA-PBE. The obtained elastic constants under a pressure range between 0 GPa and 10 GPa have been calculated by the theoretical model implemented in IRelast package. Therefore, the generalized stability criteria are all positive under a pressure lower than 10 GPa which allows to say that SrCoO₃ maintains its mechanical stability under this pressure range. Several related mechanical quantities have been determined and the obtained results are in agreement with those found previously. The obtained values of Zener's anisotropy factor and the universal elastic anisotropy index as well as the analysis of the directional dependence surface of Young's modulus indicate the large elastic anisotropy of SrCoO₃, which decrease with increasing pressure. Despite the metallic behavior of SrCoO₃, it is important to take into account the strong correlation between 3d-cobalt electrons from which GGA + U has been used for the study of magnetic and optoelectronic properties of this compound after estimating the effective on-site Coulomb interaction parameter “U_{eff}” by cLDA method. Despite Hubbard's correction, the electronic band structure has shown that SrCoO₃ is a metal, which is in agreement with previous results. The qualitative and quantitative analysis of the bonds between the atoms that form SrCoO₃ has shown that the ionic character is predominant. The optical properties under the effect of pressure, which are very important in practical applications, are extensively analyzed and interpreted by the determination of the dielectric function.

1. Introduction

Perovskite materials have recently been the subject of a great deal of research around the world because of their physical behaviors that allowed them to be the basis of several current technologies. Generally, perovskite oxides and, in particular, SrCoO₃ are attractive materials because of their intensive use in advanced magnetic devices. These oxides have been used as gas sensors and

* Corresponding author.

** Corresponding author.

E-mail addresses: setti.mokrane@univ-sba.dz (S. Mokrane), b_abidri@hotmail.com (B. Abidri).

<https://doi.org/10.1016/j.cjph.2019.04.018>

Received 7 March 2019; Received in revised form 13 April 2019; Accepted 23 April 2019

Available online 04 May 2019

0577-9073/ © 2019 The Physical Society of the Republic of China (Taiwan). Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

magnetic memory devices [1,2]. Cobalt oxides have attracted much attention for their potential applications as solid-state fuel cells due to their interesting structural and physical properties [3,4].

Most experimental results have shown that SrCoO₃-Perovskite has a ferromagnetic oxide nature and crystallizes in the perovskite-type structure [5]. Many fascinating properties such as, superconductivity at high temperature, ferroelectricity, high thermoelectric power give to perovskites a great attraction to be studying. Perovskite also reveals colossal magnetoresistance (CMR) and spin-dependent transport [6]. These materials are also in great demand because of their physical properties, and are promising candidates for advance microelectronic, optoelectronic and spintronic devices [7].

Experimentally Youwen Long et al. [8] have prepared a large-size of SrCoO₃ using method based on combining the so-called floating zone technique and subsequent treatment with high oxygen pressure. They show that SrCoO₃ crystallizes in cubic perovskite with space group $Pm\bar{3}m$ and reveals an important ferromagnetic behavior.

On the other hand, S. Balamurugan et al. [9] have studied and prepared Polycrystalline perovskite cobalt oxides using high pressure (6 GPa) and high temperature (1200–1300 °C) technique, while X-ray powder patterns indicated that SrCoO₃ has a cubic perovskite structure. Recently M. Musa Saad H.-E [10] has theoretically explored structural and magnetic properties of SrCoO₃ using FP-LMTO method with GGA method and GGA + U approach in the framework of density functional theory (DFT). He showed that this latter material adopts perovskite structure with space group $Pm\bar{3}m$ and determined an equilibrium lattice parameter of 3.740 Å.

Despite the number of works carried out on SrCoO₃, there is still a lack of several information on the behavior of its physical properties which are always unknown, in particular those of the pressure effect on its mechanical stability, its magnetic and optoelectronic properties. This serve as a motivation to undertake these points as those of our work plan for carrying out a complementary and comparative study to the work already done.

The present work is divided into four parts; the first is an introduction that highlights the importance of perovskite materials, especially SrCoO₃. In the second part, we detail the values and the choices of the input parameters. Part three contains all results with their detailed interpretations. In the last part, we have quoted all relevant conclusions from this work.

2. Computational details

Within the scope of this study, proper calculations are performed based on first principles methods to provide an assessment and a better understanding of the pressure effect on mechanical stability, magnetic and optoelectronic properties of SrCoO₃-cubic perovskite. The full potential linearized augmented plane wave method plus local orbital {FP-(L)APW+lo} [11] that is a profound theoretical foundation is required to guarantee appropriate calculations to solve the Kohn Sham equations as implemented in WIEN2k code [12]. In this context, we know that this method is traditionally well established through the density functional theory (DFT) [13] recognized for improving the accuracy and reliability of describing and developing the ground state physical properties of solids. The use of GGA shows the relevance of using appropriate functional such as Perdew–Burke–Ernzerhof (GGA-PBE) [14], and its new version for solid GGA-PBEsol [15] for developing correctly the exchange-correlation interactions. From developed calculations, $RK_{\max}$ and $l_{\max}$ values of 8.5 and 10 respectively gain a holistic view on their use. The tetrahedral method is very convenient to achieve a suitable convergence for a number of k-points equal to 3000 in the irreducible Brillouin zone (IBZ) [16]. Total energy is stable when self-consistent calculations consistently converge within 10^{-5} Ry. In addition to these input parameters, optimal values of the muffin-tin radii for Sr, Co and O atoms were selected to be 2.2, 2.0 and 1.9 a.u respectively.

The main objective of our study is to predict the effect of hydrostatic pressure on the mechanical stability and optoelectronic properties of SrCoO₃-Cubic perovskite. The knowledge of the structural parameters allows the prediction of the unit cell volume evolution of a solid material under the effect of hydrostatic pressures, and consequently that of its lattice parameter, which represents the key to undertake any other study under pressure effect, by using the following equation [17]:

$$a(P) = a_0 \left[1 + P \frac{B'}{B} \right]^{-\frac{1}{3B'}} \quad (1)$$

where; P, B, B' and a_0 being respectively the hydrostatic pressure, bulk modulus, its pressure derivative and lattice parameter at the static equilibrium.

Using the elastic model, the study of the hydrostatic pressure effect on the mechanical stability of a solid material requires the knowledge of its elastic constants. To calculate and predict the elastic constants of SrCoO₃-Perovskite, we have used the numerical first-principle calculation according to the theoretical model as implemented in IRelast package [18,19], which is perfectly compatible with FP-(L)APW+lo method. This method is based on three deformations. First, to determine C_{11} and C_{12} , two deformations are respectively used: an orthorhombic deformation called D_1 and cubic deformation D_2 . In D_1 , the unit cell volume remains invariable, however using the second deformation D_2 , the symmetry of unit cell volume is preserved but the unit cell volume changes.

Using different orders polynomial fitting of the total energy variations E_{D_i} as a function of the applied strains δ , we can determine the different elastic constants C_{ij} .

The following equations are used to calculate C_{11} and C_{12} by a comparison with those of polynomial fitting of $E_{D_i}(V, \delta)$:

$$E_{D1}(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0[(C_{11} - C_{12})\delta^2 + O(\delta^4)] \quad (2)$$

$$E_{D2}(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0\delta[\tau_1 + \tau_2 + \tau_3] + V_0[(2/3)(C_{11} + 2C_{12})\delta^2 + O(\delta^3)] \quad (3)$$

On the other hand, D_3 monoclinic deformation is applied, which preserves the unit cell volume, to calculate C_{44} from the following expression:

$$E_{D3}(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0[(2C_{44})\delta^2 + O(\delta^4)] \quad (4)$$

For Eqs. (2)–(4), $E_{D1}(V, \delta)$ and $E(V_0, 0)$ represent respectively the total energy of the strained and the unstrained SrCoO_3 unit-cell according to $\mathbf{D}_1$, while V_0 and τ_i represent respectively the unstrained unit-cell volume and three parameters related to $\mathbf{D}_2$ distortion.

In order to study the mechanical stability of SrCoO_3 -Perovskite under pressure effect, we have calculated the elastic constants C_{ij} for different pressures ranging from 0 to 10 GPa in steps of 2 GPa. According to Jinghan Wang et al. [20], a material cannot be mechanically stable under a given pressure unless the generalized stability criteria M_i are satisfactory and which are established by the following conditions:

$$M_1 = \left(\frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \right) + \frac{P}{3} > 0 \quad (5)$$

$$M_2 = C_{44} - P > 0 \quad (6)$$

$$M_3 = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} - P > 0 \quad (7)$$

Several experimental works have found that SrCoO_3 is a metallic perovskite with a ferromagnetic behavior [10,21,22,23]. These magnetic effects are due to the electrons of 3d-cobalt sub-shell, which is partially filled. It is well known that GGA does not take into account the strong correlation between 3d-electrons, which gives wrong results of optoelectronic and magnetic behaviors of compounds based on transition metals [24]. Despite the metallic behavior of SrCoO_3 , Hubbard's correction applied to GGA makes it possible to take into account the strong correlation between the electrons of 3d-Co orbital. This is done in order to precisely determine the magnetic and optoelectronic behaviors of this compound. To achieve this objective, the effective on-site Coulomb interaction parameter " U_{eff} " of 3d-Co layer was estimated by constrained LDA method "cLDA" [25,26]. It consists of constructing a supercell with two Cobalt atoms and considering one of them as impurity. The effective on-site Coulomb interaction parameter U_{eff} can then be obtained by the difference between the eigenvalues $\epsilon_{3d\uparrow}$ of spin-up 3d-Co orbital with respect to Fermi energies E_F relative to addition and removing of electrons from this orbital using the following expression [27]:

$$U_{\text{eff}} = \epsilon_{3d\uparrow} \left(+\frac{1}{2}e \right) - \epsilon_{3d\uparrow} \left(-\frac{1}{2}e \right) - E_F \left(+\frac{1}{2}e \right) + E_F \left(-\frac{1}{2}e \right) \quad (8)$$

For SrCoO_3 , a value of $U_{\text{eff}} = 1.5519$ eV has been obtained.

The identification of bands of the valence band top and the conduction band bottom of SrCoO_3 by GGA and GGA + U allows the prediction of the optical transitions between them [28], which consequently allows the study of the optical properties of this compound under the effect of hydrostatic pressure. As SrCoO_3 has a metallic behavior, in addition to the inter-band transitions, the contribution of the intra-band transitions is non-negligible and it is important to take them into account in the study of the optical properties of this compound. All these transitions and several other optical properties can be described based on the determination of the dielectric function given by the following expression [29,30]:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (9)$$

$\epsilon_2(\omega)$ being the imaginary part of the dielectric function and it is given by the following expression [31]:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{ij} \int_k \langle i | \mathbf{M} | j \rangle^2 F_i(1 - F_i) \delta(E_{j,k} - E_{i,k} - \omega) d^3k \quad (10)$$

where: $\mathbf{M}$, ω , e , m represent respectively the dipolar matrix, incident photons energy, the electron charge, its mass, while F_i denoting the Fermi distribution function of the i th state, $E_{i,k}$ represents the electron energy of the i th state and $E_{j,k}$ represents that of the j th states.

Once the imaginary part is determined, the real part can also be determined using the Kramers–Kronig transformation [31,32]:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (11)$$

The determination of the dielectric function makes it possible to determine other important optical properties such as the refractive index. This property makes it possible to study the behavior of the electromagnetic waves in this material. Its expression is given by [32–34]:

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\epsilon_1(\omega) + \sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2}]^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

3. Results and discussions

3.1. Structural ground state properties

To get an overview and a deep foundation about physical as well as other properties, it is required to know structural properties. For a better understanding, and to capture much better the structural properties, a convenient method is used. This method follows,

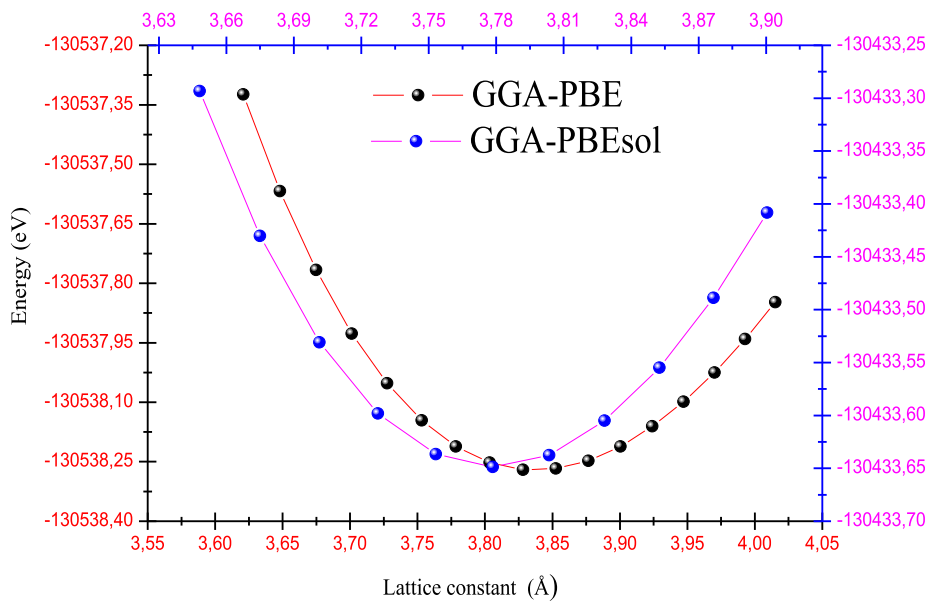


Fig. 1. Total energy versus lattice constant curves of SrCoO₃-Perovskite obtained by GGA-PBE and GGA-PBEsol.

by calculation, the total energy evolution of the system by means of several values of the lattice parameter around the equilibrium cell volume. In order to determine the ground state properties such as lattice constant (a_0), bulk modulus (B_0) and its pressure derivative (B') at the static equilibrium volume (V_0), the obtained curve $E = f(V)$ is suitably adjusted to the Murnaghan equation of state [17]. GGA-PBE and GGA-PBEsol exchange correlation potentials [14,15] make it possible to determine the variation of total energy as a function of cell volume. It should be noted that GGA-PBEsol, which is a revised version of that of Perdew–Burke–Ernzerhof (GGA-PBE), greatly improves the accuracy when determining the structural properties of solids, especially for perovskite materials.

Having been quite successful in our previous studies in properly determining the ground state of structural properties [35,36], we aim to expand and deepen our research into the structural properties of other materials such SrCoO₃. Fig. 1 is a superposition of the two variations of the total energy as a function of the lattice constant of SrCoO₃ at zero pressure that are obtained by the both functional “GGA-PBE and GGA-PBEsol”. All obtained values are grouped in Table 1 from which it is clearly seen that the result of the lattice constant (a_0) obtained by GGA-PBEsol is very close to the experimental found values as well as to the theoretical values relatively to that found by GGA-PBE. This fairly confirms what was mentioned before on the performance of this functional for the

Table 1
Calculated lattice constant a_0 (Å), bulk modulus B_0 (GPa) and its pressure derivative B' , total unit cell energy E_0 (eV/cell) and cohesive energy E_{coh} (eV/cell) together with other theoretical and experimental data for SrCoO₃-Perovskite.

SrCoO ₃		a_0	B_0	B'	E_0	E_{coh}
Present work	GGA-PBE	3.8376	149.1275	4.9591	−130,538.271076	−26.0761
	GGA-PBEsol	3.7784	172.2592	4.8959	−130,433.648398	−27.9996
Other theoretical works		3.833 ^a	150.20 ^a	—	—	—
		3.740 ^b	—	—	—	—
		3.8038 ^c	—	—	—	—
		3.833 ^d	—	—	—	—
		3.78 ^e	176.1351 ^e	5.3206 ^e	—	—
		3.842 ^f	—	—	—	—
		3.8550 ^g	—	—	—	—
Experiment		3.8246 ^h	—	—	—	—
		3.835 ⁱ	—	—	—	—

^a Ref [21].
^b Ref [10].
^c Ref [37].
^d Ref [38].
^e Ref [39].
^f Ref [40].
^g Ref [41].
^h Ref [22].
ⁱ Ref [23].

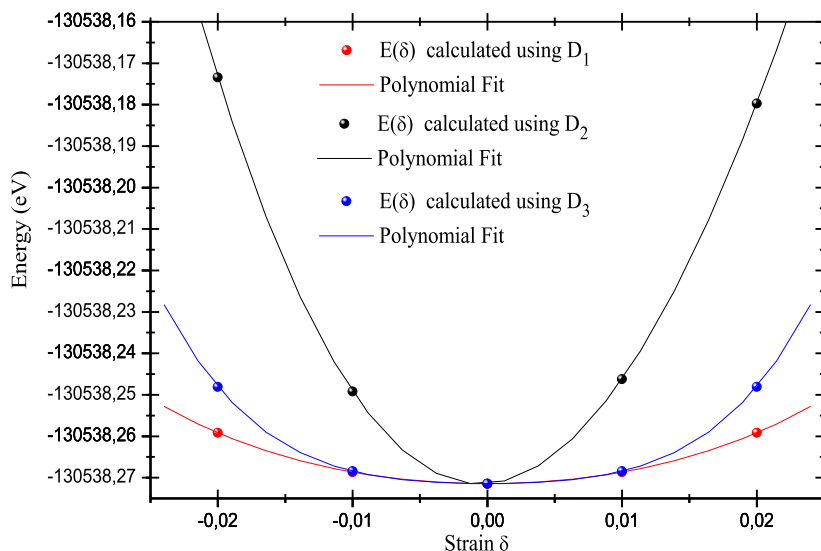


Fig. 2. Total energy variation as a function of orthorhombic “ D_1 ”, cubic “ D_2 ” and monoclinic “ D_3 ” distortions for SrCoO₃-Perovskite.

prediction of structural parameters.

On the other hand, our values for the bulk modulus as well as its pressure derivative are close to the found theoretical values, as we note the absence of any experimental results for these parameters. We also note the absence of any previous results for total energy and cohesive energy, which allow us to classify our results for these two physical quantities as a first prediction.

3.2. Mechanical properties

3.2.1. Elastic constants, mechanical stability and related parameters

Elastic properties of a solid material are closely related to elastic moduli, anisotropy, and structural stability of solids. They provide a link between the mechanical and dynamical behaviors of crystals and play important roles in better knowing the mechanical nature of material. In particular, they give information on the stability and stiffness of materials, therefore requiring precise methods for their ab-initio calculation.

Fig. 2 shows $E_{D_i}(V, \delta)$ variations of the total energy as a function of the different applied distortions D_i according to the theoretical model detailed in the computational part. According to this model, the different elastic constants of SrCoO₃ have been obtained by their polynomial fitting. We present in Fig. 3 the variation of the generalized stability criteria M_i as function of pressure in the range of 0–10 GPa. However, we can see that the evolutions of M_i under pressure effect increase linearly and their values remain positive,

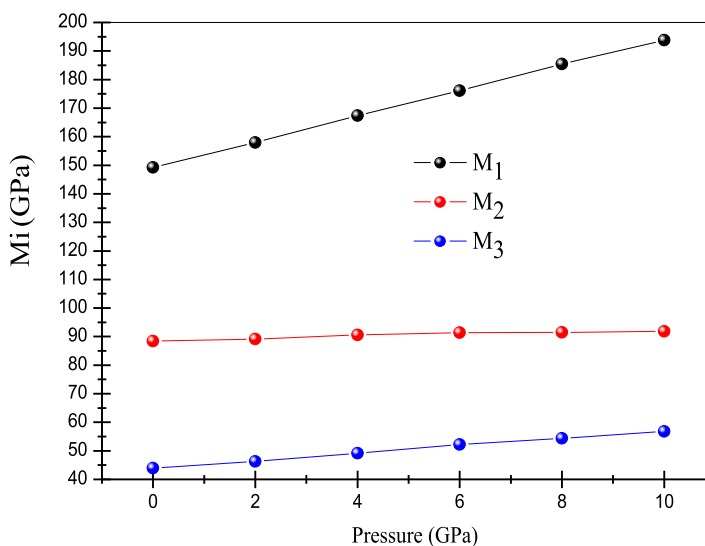


Fig. 3. Variation of the generalized stability criteria as function of hydrostatic pressure for SrCoO₃-Perovskite.

Table 2Calculated values of elastic constants C_{ij} (GPa) and Cauchy's pressure (GPa) for different pressures of SrCoO₃-Perovskite compared to available data.

Pressure	SrCoO ₃	C_{11}	C_{12}	C_{44}	$C_{12}-C_{44}$
0 GPa	Present work	207.8628	119.9747	88.4515	31.5232
	Other theoretical works	220.5 ^a	89.8 ^a	72.1 ^a	17.7 ^a
	Experiment	–	–	–	–
2 GPa	Present work	221.6567	125.1256	91.1601	33.9655
4 GPa		236.9361	130.6307	94.5614	36.0693
6 GPa		251.7046	135.2492	97.4053	37.8439
8 GPa		265.9687	141.2006	99.4566	41.7440
10 GPa		279.5278	145.9973	101.8454	44.1519

^a Ref [42].

therefore we can affirm that SrCoO₃ remains stable mechanically under this range of pressure.

We present in Table 2 the obtained values of elastic constants, which are systematically compared to other data. We note that our results at zero pressure are significantly far from theoretical values available in the literature. This difference is certainly due to the method used by each. However, if we compare the bulk modulus value that has been obtained in the structural part with that of Table 3, which is obtained by the following relation [36]:

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (13)$$

We can notice that they are very close despite being obtained by two different methods, which confirms the precision of our results. We voluntarily added the values of the elastic constants for each pressure of 2–10 GPa so to better highlight the stability of our material for pressures less than 10 GPa. On the other hand, Cauchy's pressure can inform us about the nature of the predominant bonding in a solid material because generally, if $C_{12}-C_{44} > 0$, the predominant bonding is of ionic behavior otherwise it is covalent if $C_{12}-C_{44} < 0$ [18]. From Table 2, Cauchy's pressure obtained values are all positive which indicates that bonding has a predominant ionic character.

On the other hand, the determination of certain very important parameters related to the mechanical and thermodynamic properties imperatively requires precise knowledge of the elastic constants [43–48]. For example, the plastic deformation is essentially described by the shear modulus G , while the bulk modulus B represents the resistance to fracture.

Indeed, we present in Table 3 the calculated shear modulus G and Young's modulus E that have been obtained by Reuss and Voigt approximations using the following expressions [44]:

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (14)$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{3(C_{11} - C_{12}) + 4C_{44}} \quad (15)$$

We note that for a cubic material, bulk modulus is the same by Reuss and Voigt approximations: $B = B_R = B_V$, which allows deducing the expression of Young's modulus by Reuss and Voigt approximations using the following relation [45–48]:

$$E = \frac{9GB}{G + 3B} \quad (16)$$

According to Hill et al. [43], these elastic quantities can be described by the average values between that of Voigt and that of Reuss:

$$E_H = \frac{E_V + E_R}{2} \quad (17)$$

Table 3Voigt, Reuss and Hill calculated values for different pressures of bulk modulus B (GPa), shear modulus G (GPa) and Young's modulus E (GPa) as well as B/G_H ratio and Poisson's ratio ν of SrCoO₃-Perovskite compared to some available data.

Pressure	SrCoO ₃	B	G_V	G_R	G_H	E_V	E_R	E_H	B/G_H	ν
0 GPa	Present work	149.270	70.647	62.949	66.798	183.061	165.572	174.382	2.234	0.305
	Other theoretical works	133.4 ^a	69.43 ^a	–	–	177.3 ^a	–	–	1.92 ^a	0.278 ^a
	Experiment	–	–	–	–	–	–	–	–	–
2 GPa	Present work	157.302	74.002	67.252	70.627	191.911	176.590	184.298	2.227	0.304
4 GPa		166.065	77.997	72.095	75.046	202.316	188.942	195.663	2.213	0.303
6 GPa		174.067	81.734	76.749	79.241	212.017	200.743	206.402	2.197	0.302
8 GPa		182.789	84.626	80.355	82.490	219.936	210.255	215.111	2.216	0.303
10 GPa		190.507	87.813	84.157	85.985	228.353	220.066	224.221	2.216	0.303

^a Ref [42].

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (18)$$

The knowledge of these elastic quantities (bulk modulus, shear modulus and Young's modulus) by Hill's proposition makes it possible to determine several other mechanical quantities such as Poisson's ratio using the following relation [45–48]:

$$\nu = \frac{3B - E}{6B} \quad (19)$$

The different values of the bulk modulus, shear modulus, Young's modulus and the Poisson's ratio obtained by the different approximations are shown in Table 3 and are compared with the available theoretical data. As mentioned before, the found value for bulk modulus is very close to the found value in the structural part of this work and is in good agreement with other found structural results which confirms the accuracy of our value despite being a little far from the theoretical value found by other elastic model. On the other hand, shear modulus, Young's modulus and Poisson's ratio values obtained by Hill's proposition are close to the found theoretical values. It is also noted that the values of these mechanical quantities increase with increasing pressure, which is obvious because the hydrostatic pressure tends to increase the rigidity of the solid material.

Using Hill's values, we present in Table 3 B/G ratio in order to investigate the ductility or brittleness nature of SrCoO₃. The critical value, which separates ductile and brittle nature, is around 1.75. If B/G > 1.75, the material behaves in a ductile manner, otherwise the material behaves in a brittle manner [49]. According to our results, under the effect of a possible pressure between 0 and 10 GPa, this ratio remains around 2, therefore it has affirmatively a ductile behavior. We have also investigated the Poisson' ratio ν which is a significant quantity to discern the properties of material. The velocity of propagation and reflection of stress waves is principally described by the value of Poisson' ratio. Our calculated values at zero pressure are in good agreement with those reported by Rasna Thakur et al. [42]. In addition, we have computed, for different pressure, the transverse ν_t , longitudinal ν_l , average ν_a wave velocities and Debye temperature θ_D using the bulk modulus and shear modulus, which are reported in Table 4 gathered with other available works. Unfortunately, no experimental works are available in the literature, however our obtained values remains very close to those reported by Rasna Thakur et al. [42].

3.2.2. Elastic anisotropy

The knowledge of the elastic properties variations along the different directions of space is very important information for both experimenters and theoreticians. This property can be obtained by the analysis of elastic anisotropy. Several theoretical models have been proposed to study it from where in this work; we have used Zener's anisotropy factor and the universal elastic anisotropy index, which are respectively given by [50,51]:

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (20)$$

$$A^U = \frac{5G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (21)$$

The elastic isotropy of the studied material can be deduced by a value close to unity for Zener's anisotropy factor or a value close to zero for the universal elastic anisotropy index whereas any value far from these two characteristic values indicates the elastic anisotropy of this material. The more values are far from the characteristic values, the more elastic anisotropy is severe. The obtained values for Zener's anisotropy factor and the universal elastic anisotropy index for the different pressures are grouped in Table 5. Those of Zener's anisotropy factor are far from the unit and they decrease according to the pressure. Those of the universal elastic anisotropy index are far from zero, they also decrease depending on the increase in pressure. These results show that these two parameters give the same behavior, which confirms their performances. They also indicate that SrCoO₃ is elastically anisotropic material and its elastic anisotropy decreases (its elastic isotropy increases) with increasing pressure.

These two mechanical quantities represent a very powerful tool for predicting the elastic anisotropy of solid materials but it gives no information on the directions for which the material is more elastically isotropic or is more elastically anisotropic. The study of the directional dependence of Young's modulus based on the analysis of its variation surface according to the different directions of the

Table 4

Calculated values for different pressures of the transverse ν_t , longitudinal ν_l , average ν_a wave velocities (m s⁻¹) and Debye temperature θ_D (K) of SrCoO₃-Perovskite compared to some available data.

Pressure	SrCoO ₃	ν_t	ν_l	ν_a	θ_D
0 GPa	Present work	3420.85	6461.69	3823.59	507.001
	Other theoretical works	3637 ^a	6564 ^a	4051 ^a	522.8 ^a
	Experiment	–	–	–	–
2 GPa	Present Work	3494.77	6594.44	3905.93	520.165
4 GPa		3580.54	6742.62	4001.22	535.027
6 GPa		3658.15	6873.06	4087.30	548.636
8 GPa		3712.14	6993.45	4148.41	558.863
10 GPa		3770.45	7102.99	4213.56	569.596

^a Ref [42].

Table 5

Calculated values for different pressures of Zener's anisotropy factor A , the universal elastic anisotropy index A^U and {maximum $E_{\max}$ (GPa), minimum $E_{\min}$ (GPa), difference $E_{\max} - E_{\min}$ (GPa) and average E_a (GPa)} values of Young's modulus of SrCoO₃.

Pressure	A^U	A	$E_{\min}$	$E_{\max}$	$E_{\max} - E_{\min}$	$(E_{\max} + E_{\min})/2$	E_a
0 GPa	0.611	2.0128	120.0515	221.5804	101.5289	170.8159	162.2219
2 GPa	0.502	1.8887	131.3613	229.1984	97.8371	180.2799	172.8877
4 GPa	0.409	1.7791	144.0856	238.4233	94.3377	191.2545	184.9359
6 GPa	0.325	1.6728	157.1593	246.2733	89.114	201.7163	196.5338
8 GPa	0.266	1.5943	168.0359	252.5585	84.5226	210.2972	205.9529
10 GPa	0.217	1.5254	179.3449	259.3207	79.9758	219.3328	215.7235

space can inform us on the elastic anisotropy of Young's modulus and consequently on that elastic one. For a cubic material, this surface can be obtained by the direction cosines l_i and the elastic compliance constants S_{ij} using the following relation [52]:

$$\frac{1}{E} = S_{11} - 2\left(S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2}S_{44}\right)(l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_3^2 l_1^2) \quad (22)$$

Based on the idea of J.F. Nye [52], if Young's modulus is perfectly isotropic, its value is the same for the different directions of space ($E = E_{\min} = E_{\max}$) which results from a directional surface in the form of a sphere of E radius. On the other hand, if Young's modulus is anisotropic, its value varies from one direction to another which indicates that the sphere will be deformed ($E_{\min} \neq E_{\max}$) and the more the sphere is deformed the more Young's modulus anisotropy is wide. In Fig. 4, we have plotted the directional dependence surface of Young's modulus from which we can see that it is not spherical which indicates that Young's modulus is anisotropic and therefore confirms the elastic anisotropy of SrCoO₃.

To analyze this anisotropy of Young's modulus according to the different directions of space and under the effect of the pressure, we have projected its directional dependence surface along three planes; (001), (110) and (111), which are shown respectively in Figs. 5–7. From these figures, it can be seen that the values of Young's modulus along the different directions increase with increasing pressure, which confirms the previous results. On the other hand, we notice that its directional dependence surface is more deformed according to (110) plane, which indicates that Young's modulus is more anisotropic in this direction. Whereas according to (111) plane, its directional dependence surface is less deformed and becomes almost circular with the increase of the pressure which indicates that young modulus under the effect of pressure is almost isotropic in this direction. On the other hand, the three figures show that the pressure has a tendency to decrease the deformation of the directional dependence surface of the Young's modulus,

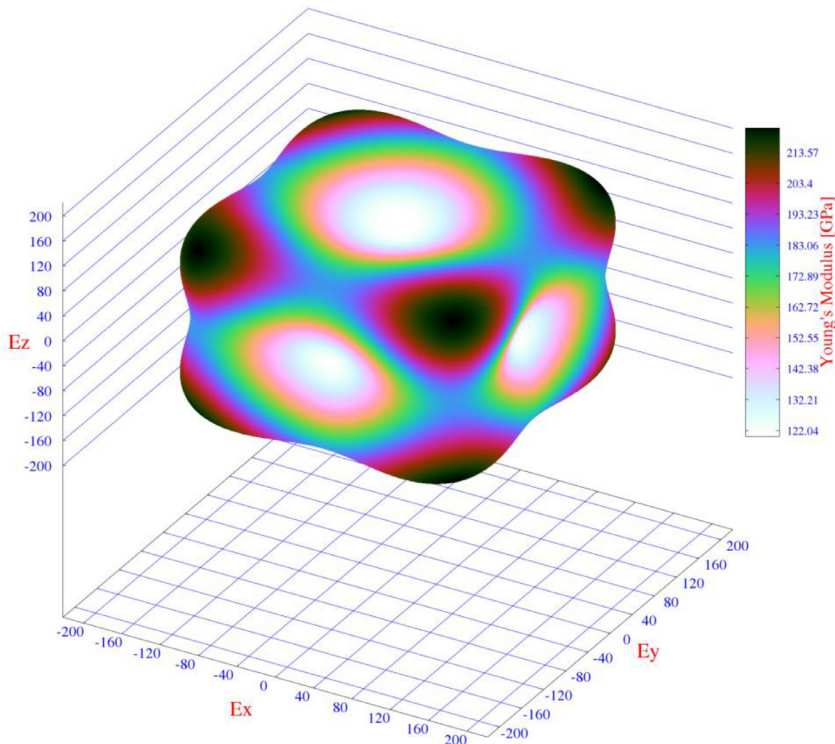


Fig. 4. 3D representation of the directional dependence surface of Young's modulus for SrCoO₃-Perovskite.

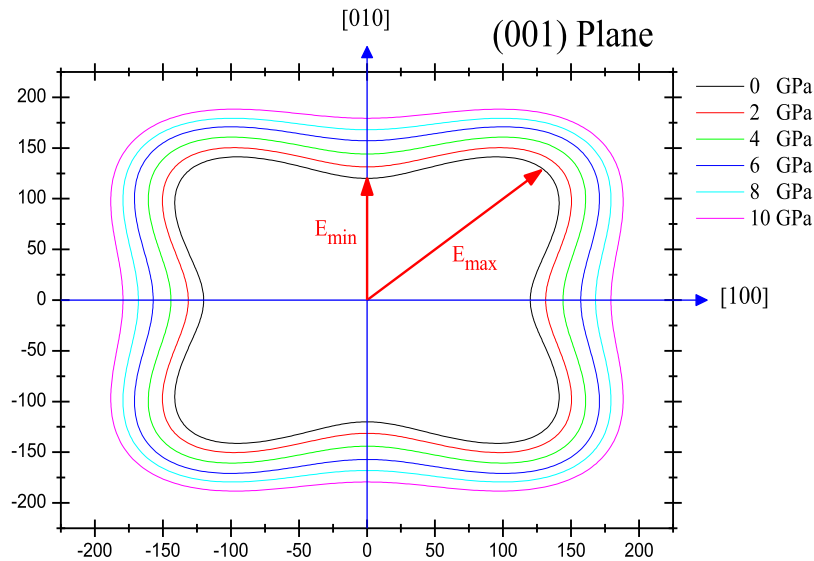


Fig. 5. 2D projection of the directional dependence surfaces of Young's modulus under the effect of hydrostatic pressure according to (001) plane for SrCoO₃-Perovskite.

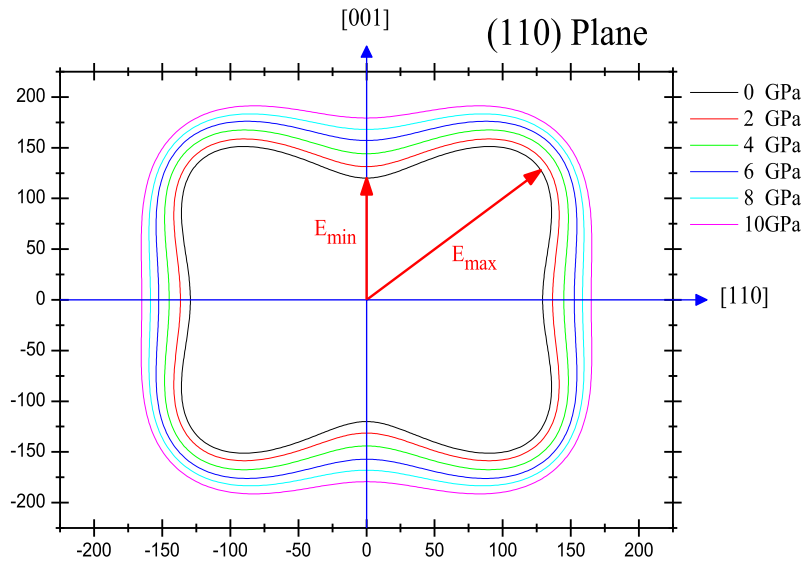


Fig. 6. 2D projection of the directional dependence surfaces of Young's modulus under the effect of hydrostatic pressure according to (110) plane for SrCoO₃-Perovskite.

which indicates that the anisotropy of the Young's modulus decreases with the increase of the pressure, which confirms the previous results.

The maximum value “ $E_{\max}$ ”, minimum value “ $E_{\min}$ ”, the difference between them “ $E_{\max} - E_{\min}$ ” and the average values “ E_a ” as well as the average values between “ $E_{\max}$ ” and “ $E_{\min}$ ” which is “ $E_{\max} + E_{\min}/2$ ” are grouped in Table 5. It can be seen that the maximum values are far from the minimum values, which confirms the wide anisotropy of Young's modulus. This difference decreases with the increase of the pressure, which indicates that this anisotropy decreases with the increase of the pressure, which confirms our found results. On the other hand, we note that the average values for the different pressures are close to those obtained by Reuss approximation while the average values between the maximum and minimum values are close to those obtained by Hill's approximation. This indicates both; the performance of this theoretical model and the symmetry of variation of Young's modulus according to the different directions of space. At the end, we can say that the confirmation of Young's modulus anisotropy confirms the elastic anisotropy of SrCoO₃, which decreases with increasing pressure

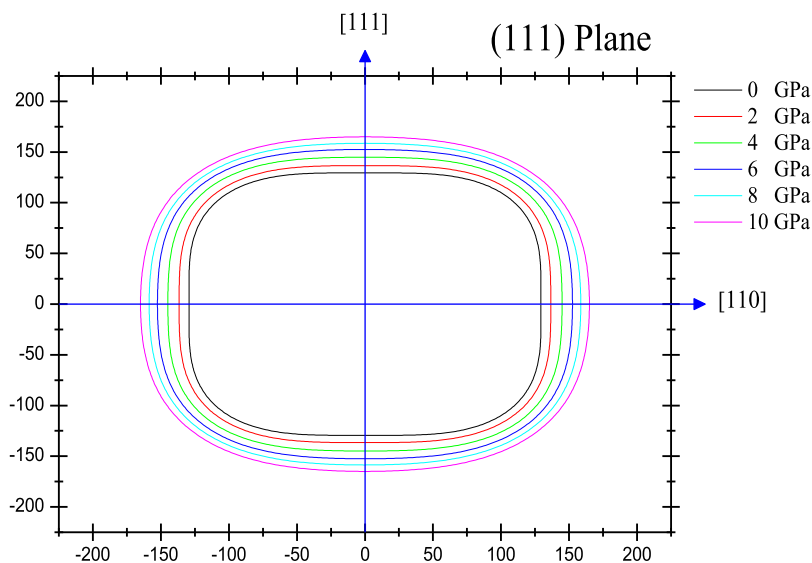


Fig. 7. 2D projection of the directional dependence surfaces of Young's modulus under the effect of hydrostatic pressure according to (111) plane for SrCoO₃-Perovskite.

3.3. Electronic and magnetic properties

The electronic band structures of SrCoO₃ that were obtained by GGA and GGA + U are shown in Figs. 8 and 9 from where we notice that for a given spin, the two methods showed the same topology of the bands with a small shift for the bands of the valence band top which is due to the Hubbard's correction applied to GGA semilocal functional. On the other hand, we note that for a given method (GGA or GGA + U), this topology is different for the two spins, which confirm the ferromagnetic behavior of this compound. The Fermi level passes through the middle of the valence band for both spins, which confirms the metallic behavior of this compound.

To better understand the contributions of the different states in the valence band top and the conduction band bottom, we have plotted the total and partial density of states for both spins that are presented in Fig. 10. However, it can be seen that the valence band top is mainly dominated by Co-d(Up/Dn) and O-p(Up/Dn) states with a small contribution of Co-p and Sr-p states. The presence of a strong hybridization between Co-d(Up/Dn) and O-p (Up/Dn) states indicates the presence of a covalent or polar behavior of Co—O bond. The conduction band is essentially dominated by the presence of Sr-d states with a small contribution of all states of the different elements that form SrCoO₃. Fermi level passes through the middle of the valence band which confirms the metallic behavior of this compound. The peaks of the density of states for both spins are asymmetric, which confirms the ferromagnetic behavior of this compound. The values of the total density of states for both spins near the Fermi level “ $\rho^{\uparrow}(\epsilon_F)$ and $\rho^{\downarrow}(\epsilon_F)$ ” make it possible to

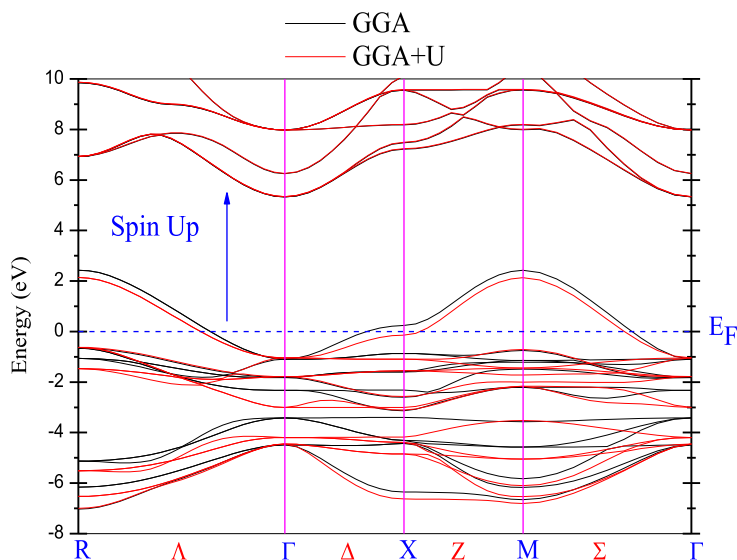


Fig. 8. Spin-up electronic band structure of SrCoO₃-Perovskite calculated by GGA and GGA + U.

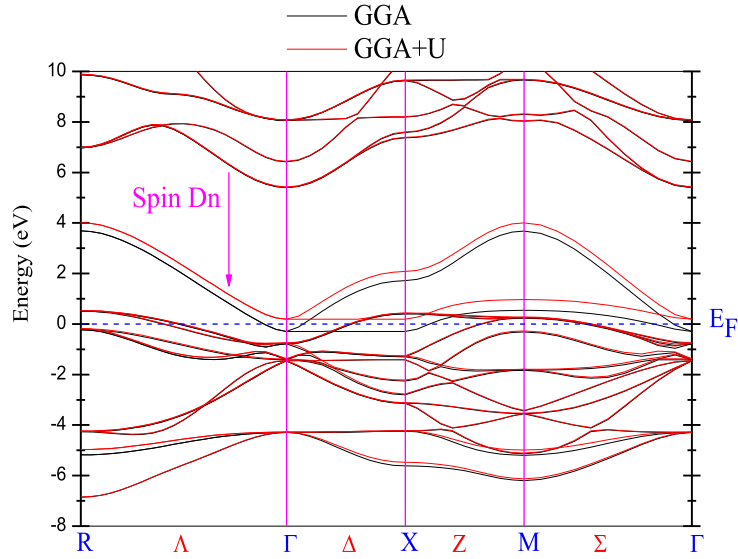


Fig. 9. Spin-dn electronic band structure of SrCoO₃-Perovskite calculated by GGA and GGA + U.

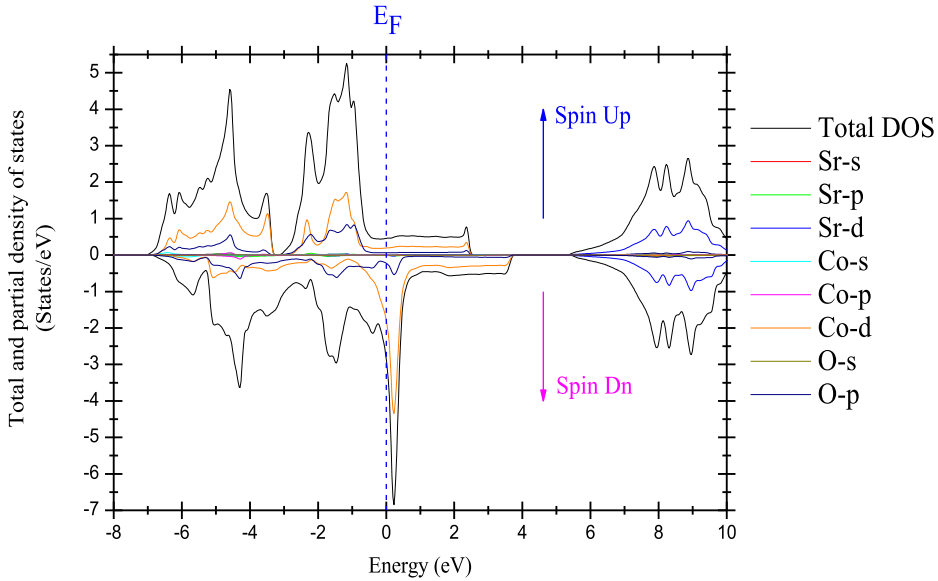


Fig. 10. Calculated total and partial density of states SrCoO₃-Perovskite calculated by GGA + U.

determine the spin polarization which is given by the following relation [53] :

$$P = \frac{\rho_{\uparrow}(\epsilon_F) - \rho_{\downarrow}(\epsilon_F)}{\rho_{\uparrow}(\epsilon_F) + \rho_{\downarrow}(\epsilon_F)} \quad (23)$$

Spin polarization values obtained by GGA and GGA + U are shown in Table 6. Hence, we note that they are non-zero and different from 100% which confirms the ferromagnetic and metallic behavior of SrCoO₃. On the other hand, spin polarization values obtained by GGA and GGA + U are close which is due to the small shift between the bands of the valence band top obtained by these two methods. The negative sign indicates that the value of $\rho_{\downarrow}(\epsilon_F)$ is greater than that of $\rho_{\uparrow}(\epsilon_F)$.

Table 6 also groups the values of the magnetic moment of the different elements that form SrCoO₃ from where we notice that the total magnetic moment is mainly due to the contribution of that of cobalt-atom. Also the values obtained by GGA are close to those obtained by GGA + U. However, those obtained by GGA are the closest to the theoretical and experimental found values. Fig. 11 shows the evolution of the total magnetic moment obtained by GGA and GGA + U under the effect of the hydrostatic pressure, from which we notice that the two variations have a quasi-linear behavior with a pronounced decreasing.

To analyze qualitatively the behavior of bonding between the atoms that form SrCoO₃, we have plotted the valence charge contours following the densest plane (110) in Fig. 12. We remark that the shape of the deep contours is circular which deforms

Table 6
Calculated partial magnetic moments (μ_B/atom), total magnetic moments (μ_B/cell) and spin magnetic polarization “P” for SrCoO_3 compared to some available results.

SrCoO_3		μ_{Sr}	μ_{Co}	μ_{O}	μ_{Total}	P%
Present work	GGA	0.00772	1.89157	0.17849	2.58351	– 72.6651
	GGA + U	0.00802	2.19308	0.17010	2.85575	– 64.4181
Other theoretical works		0.01346 ^a	1.79242 ^a	0.17499 ^a	2.4483 ^a	–
		0.0589 ^b	1.6519 ^b , 2.1 ^c	1.0808 ^b	2.2530 ^b	–
			1.691 ^d , 1.58 ^e	0.190 ^d		–
Experiment		–	1.78 ^f , 1.76 ^g	–	2.50 ^h , 2.1 ⁱ	–

^a Ref [39].
^b Ref [10].
^c Ref [21].
^d Ref [54].
^e Ref [55].
^f Ref [22].
^g Ref [9].
^h Ref [8].
ⁱ Ref [23].

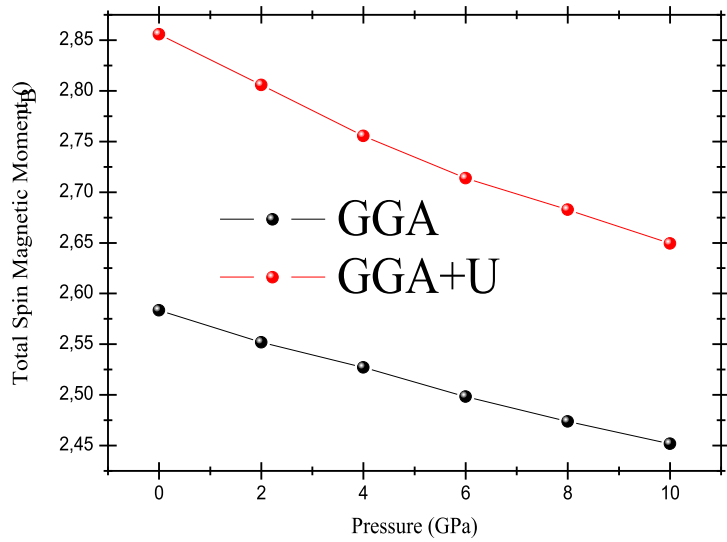


Fig. 11. Variations of the total spin magnetic moments under the effect of hydrostatic pressure of SrCoO_3 -Perovskite obtained by GGA and GGA + U.

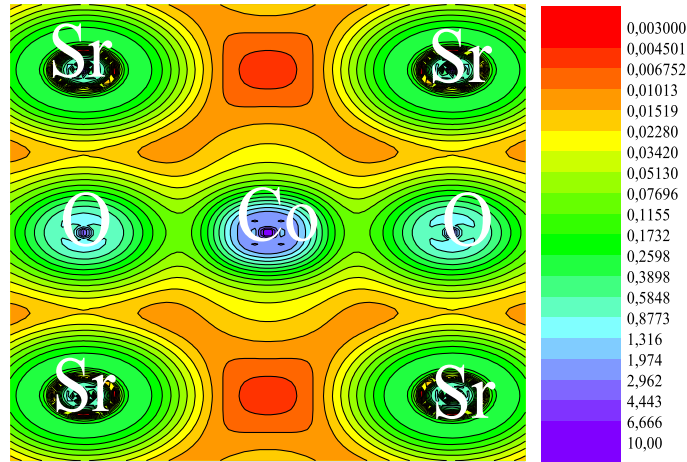


Fig. 12. Calculated valence charge density contours along (110) plane of SrCoO_3 -Perovskite.

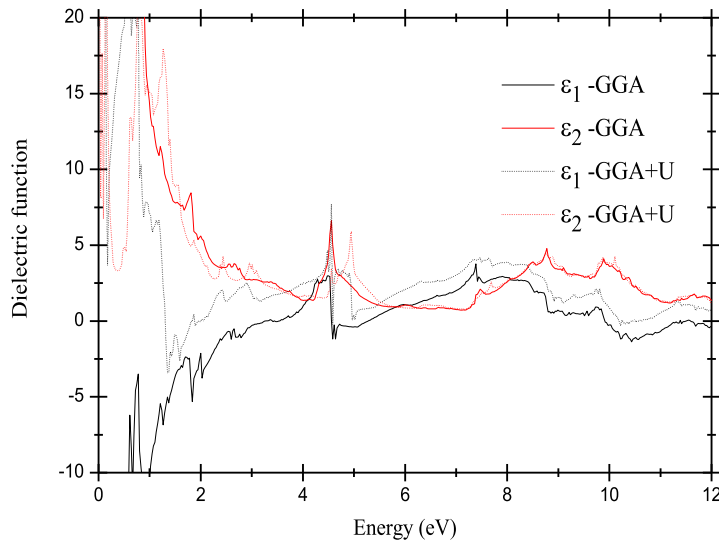


Fig. 13. Variation of real and imaginary parts of the dielectric function as a function of energy calculated by GGA and GGA + U for SrCoO₃-Perovskite.

slightly between “Sr” and “O” indicating an ionic behavior of this bond while it is widely deformed between “Co” and “O” indicating the presence of charge in common that indicates the presence of a covalent behavior. On the other hand, the peripheral contours are not circular and surround the two bonded atoms (Sr—O and Co—O) which indicate the presence of ionic behavior in addition to the covalent one for Co—O bond and therefore indicate that the bond is of the polar type. To confirm these findings, the ionicity factor based on Pauling's rule was calculated for the different bonding using the following expression [56]:

$$F_i = 1 - \exp \left\{ -\frac{(\chi_{Sr, Co} - \chi_O)^2}{4} \right\} \quad (24)$$

where $\chi_{Sr, Co}$ and χ_O being respectively Pauling's electronegativities values for (Co, Sr) and O atoms. It was found that $F_i(\text{Co—O}) = 0.4558$ which indicates that the Co—O bond is of polar character while $F_i(\text{Sr—O}) = 0.7878$ which confirms that Sr—O bond has a strong ionic character. These remarks confirm our qualitative analysis by charge densities contours and the elastic result found by Chauchy's pressure.

3.4. Optical properties

According to Fig. 13, which shows the variation of the dielectric function as a function of photon energy, it is noted that the imaginary part and the real part of the dielectric function, which are obtained by GGA and GGA + U are different. This difference decreases for transitions of the higher energies than that of the valence band top. This difference is mainly due to the band shift that is caused by Hubbard's correction and is important for the valence band top and the conduction band bottom, which also modifies the contribution of the intra-band transitions. This highlights the importance of Hubbard's correction in the study of the optical properties of SrCoO₃. On the other hand, Figs. 14 and 15 show the variation of the two parts (real and imaginary) of the dielectric function under the effect of a hydrostatic pressure smaller than 10 GPa and which are obtained by GGA + U. From the above, it is noted that for the two variations, the obtained curves are almost similar with small shifts between them, which means that the pressure tends to shift the bands (valence and conduction bands) without modifying their topologies.

The imaginary part makes it possible to identify all possible optical transitions as a function of the photon excitation energy. From Fig. 15, we note a similarity between the variations of the different pressures because of the shift of bands, as we note that these transitions are important for the energies lower than that of the valence band top. This is due to the intra-band contributions of bands of the valence band top whose energies are higher than that of Fermi level. Once the incident energy is greater than that of the valence band top, the transitions decrease because they are mainly due to inter-band transitions only.

Fig. 16 represents the variation of the refractive index, from which we notice that the variations as a function of the pressure are similar because, as we noted before, this properties is mainly based on the two parts of the dielectric function. Its value is important for low energies and it decreases sharply once we exceed the energy corresponding to that of the valence band top. The value of the refractive index found by GGA is about 43.1946 while that found by GGA + U is about 7.3555. The latter is very close to the one previously found, which is 7.08 [37].

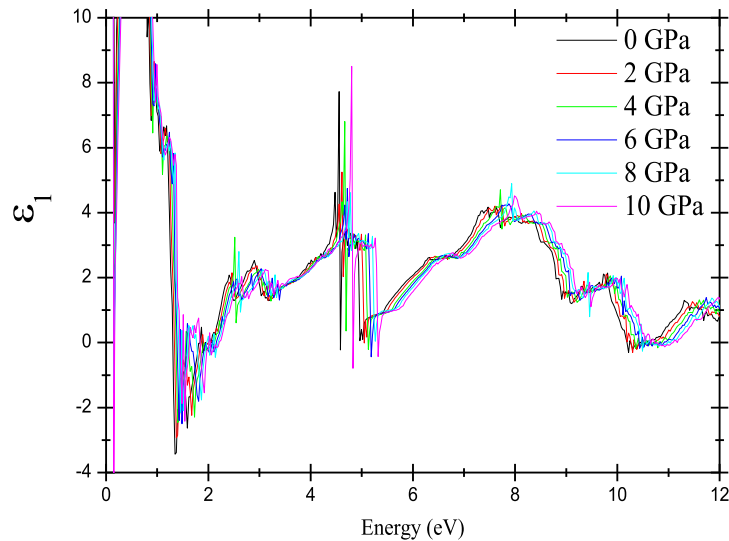


Fig. 14. Variation of the real part of the dielectric function as a function of energy under hydrostatic pressure effect for SrCoO₃-Perovskite.

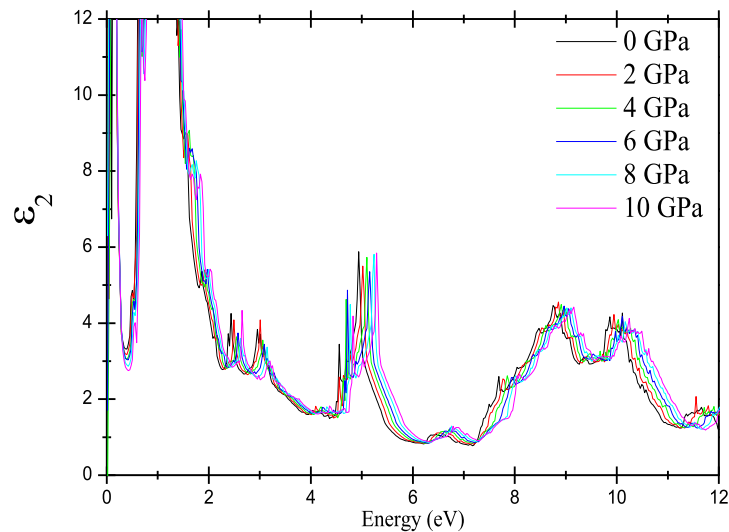


Fig. 15. Variation of the imaginary part of the dielectric function as a function of energy under hydrostatic pressure effect for SrCoO₃-Perovskite.

4. Conclusion

Elastic, magnetic and optoelectronic properties of SrCoO₃ under the effect pressure have been studied with FP-(L)APW+lo method as implemented in WIEN2k code. For structural properties, GGA-PBE and GGA-PBESol were chosen as exchange-correlation functional, from which the results obtained by GGA-PBESol are the closest to those obtained experimentally compared to those obtained by GGA-PBE. The elastic constants and related mechanical quantities such as bulk modulus B , shear modulus G , Young's modulus E and the Poisson's ratio ν were calculated for the different pressures. The knowledge of the elastic constants allowed the determination of the generalized stability criteria that are all positive under pressures between 0 GPa and 10 GPa, which made it possible to conclude that SrCoO₃ maintains its mechanical stability under this pressure range. The strong correlation between 3d-cobalt electrons has been taken into account by estimating the effective on-site Coulomb interaction parameter " U_{eff} " term by cLDA method. Despite this correction, the electronic properties have shown that SrCoO₃ is a metal, which is in agreement with the previous results. The analysis of the bonds between Sr—O and Co—O has shown that the ionic character is predominant. The possible optic transitions and the refraction index variations under the effect of pressure were analyzed by the determination of the dielectric function.

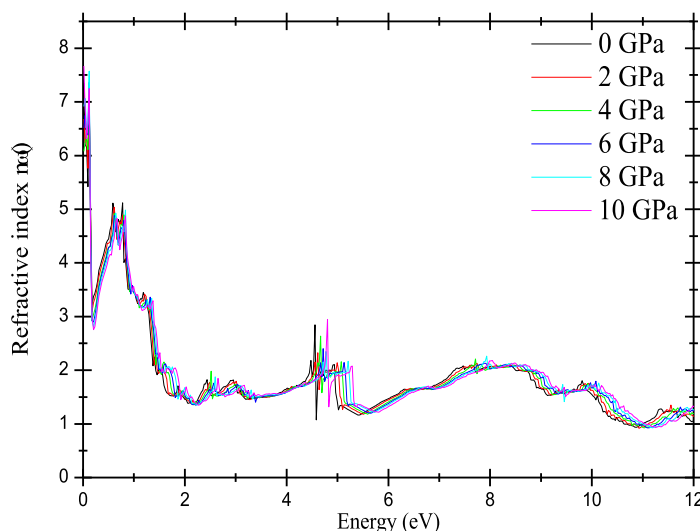


Fig. 16. Variation of the refractive index as a function of energy under hydrostatic pressure effect for SrCoO₃-Perovskite.

References

- [1] Y. Wang, J. Chen, X. Wu, Preparation and gas-sensing properties of perovskite-type SrFeO₃ oxide, *Mater. Lett.* 49 (2001) 361–364.
- [2] S. Srinath, M.M. Kumar, M.L. Post, H. Srikanth, Magnetization and magnetoresistance in insulating phases of SrFeO_{3-δ}, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 054425.
- [3] Z.P. Shao, S.M. Haile, A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells, *Nature* 431 (2004) 170–173.
- [4] V.V. Vashook, M.V. Zinkevich, Y.G. Zonov, Phase relations in oxygen-deficient SrCoO_{2.5-δ}, *Solid State Ion.* 116 (1999) 129.
- [5] H. Taguchi, M. Shimada, M. Koizumi, Magnetic properties in the system La_{1-x}Sr_xCoO₃ (0.5 ≤ x ≤ 1.0), *Mater. Res. Bull.* 17 (1978) 1225.
- [6] G. Murtaza, I. Ahmad, B. Amin, A. Afaq, M. Maqbool, J. Maqsood, I. Khan, M. Zahid, Investigation of structural and optoelectronic properties of BaThO₃, *Opt. Mater.* 33 (2011) 553.
- [7] Z. Ali, I. Ahmad, B. Amin, M. Maqbool, G. Murtaza, I. Khan, M.J. Akhtar, F. Ghaffor, Theoretical studies of structural and magnetic properties of cubic perovskites PrCoO₃ and NdCoO₃, *Physica B* 406 (2011) 3800.
- [8] Y. Long, et al., Synthesis of cubic SrCoO₃ single crystal and its anisotropic magnetic and transport properties, *J. Phys.* 23 (2011) 245601.
- [9] S. Balamurugan, E. Takayama-Muromachi, Structural and magnetic properties of high-pressure/high-temperature synthesized (Sr_{1-x}R_x)CoO₃ (R=Y and Ho) perovskites, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 2231–2236.
- [10] M. Musa, H.-E. Saad, Investigation on structural, electronic and magnetic properties of perovskites SrMO₃ (M = Mn and Co) via GGA and GGA+U methods, *J. Sci.* 2 (2017) 115–122.
- [11] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Trickey, Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems, *Comput. Phys. Commun.* 59 (1990) 399.
- [12] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran, L.D. Marks, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2018 ISBN 3-9501031-1-2.
- [13] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* 140 (1965) 1133.
- [14] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [15] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, et al., Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 136406.
- [16] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [17] F.D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 244.
- [18] M. Jamal, et al., Elastic constants of cubic crystals, *Comput. Mater. Sci.* 95 (2014) 592–599.
- [19] M. Jamal, et al., IRelast package, *J. Alloy. Compd.* 735 (2018) 569–579.
- [20] J. Wang, S. Yip, S.R. Phillpot, D. Wolf, Crystal instabilities at finite strain, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 4182.
- [21] S. Mehmood, et al., Effects of cobalt substitution on the physical properties of the perovskite strontium ferrite, *Mater. Chem. Phys.* 196 (2017) 222–228.
- [22] S. Balamurugan, et al., Magnetic and transport properties of high-pressure synthesized perovskite cobalt oxide (Sr_{1-x}Ca_x)CoO₃ (0 ≤ x ≤ 0.8), *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 3431–3436.
- [23] P. Bezdzicka, et al., Preparation and characterization of Fully stoichiometric SrCoO₃ by electrochemical oxidation, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 619 (1993) 7–12.
- [24] V.I. Anisimov, First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+U method, *J. Phys.* 9 (1997) 767–808.
- [25] G.K.H. Madsen, P. Novák, Charge order in magnetite. An LDA+U study, *Europhys. Lett.* 69 (2005) 777.
- [26] V.I. Anisimov, O. Gunnarsson, Density-functional calculation of effective Coulomb interactions in metals, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 7570.
- [27] C. Spiel, P. Blaha, K. Schwarz, Density functional calculations on the charge-ordered and valence-mixed modification of YBaFe₂O₅, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 115123.
- [28] K.M. Wong, S.M. Alay-e-Abbas, Y. Fang, A. Shaukat, Y. Lei, Spatial distribution of neutral oxygen vacancies on ZnO nanowire surfaces: An investigation combining confocal microscopy and first principles calculations, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 034901.
- [29] N.V. Smith, Photoelectron energy spectra and the band structures of the noble metals, *Phys. Rev. B* 3 (1971) 1862.
- [30] K.M. Wong, W. Khan, M. Shoaib, U. Shah, S.H. Khan, G. Murtaza, Ab initio investigation of the structural, electronic and optical properties of the Li₂In₂XY₆ (X = Si, Ge; Y = S, Se) compounds, *J. Electron. Mater.* 47 (2018) 566–576.
- [31] H. Ehrenreich, H.R. Philips, Optical properties of Ag and Cu, *Phys. Rev.* 128 (1962) 1622.
- [32] F. Wooten, *Optical Properties of Solids*, Academic press, New York, 1972.
- [33] S. Saha, T.P. Sinha, A. Mookerjee, Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of paraelectric BaTiO₃, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 8828.
- [34] D. Kerroum, et al., Pressure effect on mechanical stability and optoelectronic behavior of Zinc-Silicon Diarsenide ZnSiAs₂-Chalcopyrite: DFT investigation, *Optik* 139 (2017) 315–327.
- [35] H. Bouafia, et al., Structural, elastic, electronic and thermodynamic properties of KTaO₃ and NaTaO₃: Ab initio investigations, *Comput. Mater. Sci.* 75 (2013) 1.
- [36] B. Sahli, et al., First-principles prediction of structural, elastic, electronic and thermodynamic properties of the cubic SrUO₃-Perovskite, *J. Alloy. Compd.* 635

- (2015) 163.
- [37] T. Jia et al., First-principles study on the electronic, optical and thermodynamic properties of ABO_3 ($\text{A} = \text{La}, \text{Sr}$, $\text{B} = \text{Fe}, \text{Co}$) perovskites, *RSC Adv.*, 7(2017) 38798.
 - [38] Martin Hoffmann et al., Magnetic properties of defect-free and oxygen-deficient cubic $\text{SrCoO}_{3-\delta}$, *Physical Phys. Review Rev. B*, 92(2015) 094427.
 - [39] Z. Ali, I. Ahmad, Band profile comparison of the cubic perovskites CaCoO_3 and SrCoO_3 , *J. Electron. Mater.* 42 (2013) 438–444.
 - [40] J.H. Lee, K.M. Rabe, Coupled Magnetic-Ferroelectric Metal-insulator transition in epitaxially strained SrCoO_3 from first principles, *Phys. Rev. B* 107 (2011) 067601.
 - [41] Y. Wang, et al., Porous microstructure modification of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) ceramics via Sr content, *Mater. Lett.* 75 (2012) 39–41.
 - [42] R. Thakur, R.K. Thakur, N.K. Gaur, Thermal and elastic properties of $\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ ($\text{A} = \text{Zn}$ and Ho), *Appl. Phys A* 118 (2015) 869–876.
 - [43] R. Hill, The elastic behaviour of a crystalline aggregate, *Proc. Phys. Soc. A* 65 (1952) 349.
 - [44] Md. I. Kholil et al., First principles study of the structural, elastic, electronic, optical and thermodynamic properties of SrRh_2 laves phase intermetallic compound, *Comput. Condensed Matter*, 13(2017) 65–71.
 - [45] M.J. Mehl, B.K. Klein, D.A. Papaconstantopoulos, *Intermetallic compounds: principle and practice*, in: J.H. Westbrook, R.L. Fleischer (Eds.), *Principles*, I John Wiley and Sons, 1995.
 - [46] W. Voigt, *Lehrbuch Der Kristallphysik*, Taubner, Leipzig, 1928.
 - [47] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurements*, McGraw-Hill, New York, NY, 1973.
 - [48] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht, P.C. Schmidt, Ab-initio calculation of the elastic constants and thermal expansion coefficients of laves phases, *Intermetallics*, 11(2003) 23.
 - [49] S.F. Pugh, XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, *Philos. Mag.* 45 (1954) 823.
 - [50] C. Zener, *Elasticity and Anelasticity of Metals*, University of Chicago Press, Chicago, 1948.
 - [51] S.I. Ranganathan, M. Ostojia-Starzewski, Universal Elastic Anisotropy Index, *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008) 055504.
 - [52] J.F. Nye, *Physical Properties of Crystals*, Clarendon Press, Oxford, 1985.
 - [53] M. Attou, et al., Magnetic ground state and optoelectronic properties of GdMg , GdMg_2 and GdMg_3 investigated by GGA + U calculations, *Opt. – Int. J. Light Electron Opt.* 172 (2018) 968–979.
 - [54] S. Mathi Jaya, R. Jagadish, R.S. Rao, R. Asokamani, Electronic structure and magnetism of SrFeO_3 and SrCoO_3 , *Phys. Rev. B* 43 (1991) 13274.
 - [55] M. Zhuang, W. Zhang, A. Hu, M. Naiben, Possible magnetic ground state in the perovskite SrCoO_3 , *Phys. Rev. B* 57 (1998) 13655.
 - [56] L. Pauling, *The Nature of Chemical Bond: An Introduction to Modern Structural Chemistry*, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1960.