

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

UNIVERSITE DJILLALI LIABES DE SIDI BEL-ABBES



Faculté de Technologie  
Département d'électronique

Thèse En vue de l'obtention du diplôme de Doctorat

Spécialité : Electronique

Option: Matériaux et Composants

Présentée par : Benallou Yassine

Thème

***Etude et optimisation des propriétés structurales et électroniques  
du matériau pérovskite  $SrTiO_3$ : Applications aux capteurs de  
pression***

Soutenue le 15 / 12 / 2014 devant le jury composé de:

<b>Président</b>	Abid Hamza	Prof. Université UDL de Sidi Bel-Abbès
<b>Examineur</b>	Sahnoun Mohamed	Prof. Université de Mascara
<b>Examineur</b>	Arbouche Omar	MCA Université de Saida
<b>Directeur de Thèse</b>	Soudini Belabbes	Prof. Université UDL de Sidi Bel-Abbès
<b>Membre invité</b>	Rached Djamel	Prof. Université UDL de Sidi Bel-Abbès

Année universitaire : 2014-2015

## ***DÉDICACE***

*Je dédie ce travail*

*A mes très chers parents*

*A mes enfants et à toute ma famille*

*A tous ceux qui m'ont aidé de loin ou de près*

## **Remerciements**

*Ce travail que je viens d'établir et d'acquérir au sein de l'université djillali liabes de sidi bel abbes est une expérience scientifique très bénéfique et enrichissante, sous la direction du Prof. **Soudini Belabbes**. C'est une fois de plus pour moi l'occasion de lui témoigner ma profonde gratitude pour avoir accepté de m'accueillir et me diriger dans cette thèse, de me faire bénéficier de sa longue expérience dans l'étude des propriétés des matériaux et leurs applications. Le climat qu'il impose et sa méthode de travail, alliant une rigueur scientifique et convivialité, m'a fortement marqué.*

*Je remercie également le Dr. **Amara Kadda** pour avoir accepté de superviser mes travaux au niveau local à l'université Dr Moulay Tahar de Saida je reste fort reconnaissant envers lui pour ses orientations dans mes recherches car l'aboutissement de cette thèse est en grande partie le fruit de ses compétences et de ces intuitions toujours opportunes. Ses nombreuses qualités humaines ont fait de lui l'ami pour qui je garde une sincère et profonde estime et d'ailleurs tout le monde en témoigne.*

*Je tiens à solliciter le laboratoire de technologie des communications dont je suis membre et le Laboratoire d'études Physico-Chimiques de l'université de Saida.*

*Je remercie vivement la Coopération de monsieur le Dr. **Arbouche Omar** ainsi que sa modestie dans l'orientation dans le domaine de la recherche.*

*Je remercie monsieur **Abid hamza** professeur à l'université Djilali liabes de sidi bel abbes pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.*

*Je remercie très sincèrement les examinateurs membres du jury monsieur **Sahnoun Mohamed** professeur à Université de Mascara et monsieur **Rached Djamel** professeur à l'université Djilali liabes de sidi bel abbes, pour avoir consacré leur temps et leurs compétences à juger minutieusement ce travail de cette thèse.*

*Que vous tous, sans vous nommer, ma famille, mes frères, sœurs, cousins et cousines, tantes, collègues et amis qui, dans mes joies et peines, n'avez jamais cessé de m'accompagner, trouvez ici l'expression de mon affection.*

***Study and optimization of structural and electronic properties of the material  
perovskite SrTiO<sub>3</sub>: Applications to the pressure sensors***

***Abstract***

In this thesis, we report a density functional study of the structural, electronic, elastic and pressure-induced solid–solid phase transitions of SrTiO<sub>3</sub>. These first-principles calculations have been performed using the full potential linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) within the generalized gradient approximation (GGA) developed by Perdew–Burke–Ernzerhor for solids (PBEsol). The calculated structural parameters like the lattice parameters, the bulk modulus B and their pressure derivative B' are used to analyze the relative stability and phase transitions under pressure of SrTiO<sub>3</sub>. Calculations were done for the cubic (Pm-3m), tetragonal (I4/mcm, P4/mbm, P4mm) and orthorhombic (Cmcm, Pnma) structures where we found that the tetragonal I4/mcm phase is the most stable structure compared to the other structures at T = 0 K and P = 0 GPa. For the electronic properties calculations, the exchange and correlation effects were treated by the Tran–Blaha modified Becke Johnson (TB-mBJ) potential to prevent the shortcoming of the underestimation of the energy gaps in both LDA and GGA approximations. The obtained results are compared to available experimental data and to other theoretical calculation.

***Etude et optimisation des propriétés structurales et électroniques du matériau  
pérovskite SrTiO<sub>3</sub>: Applications aux capteurs de pression***

***Résumé***

Dans cette thèse, nous présentons une étude de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, élastiques ainsi que les transitions de phase solide-solide induites par la pression de la pérovskite SrTiO<sub>3</sub>. Ces calculs de premier principe ont été effectués en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) combinée avec l'approximation du gradient généralisé (GGA) développé par Perdew-Burke-Ernzerhor pour les solides (PBEsol). Les paramètres structuraux calculés comme les paramètres de maille, le module de compressibilité B et sa dérivée B sont en bon accord avec les données disponibles et sont utilisés pour analyser la stabilité relative et les transitions de phases sous pression du SrTiO<sub>3</sub>. Les calculs ont été effectués pour les structures cubique (Pm-3m), tétragonale (I4/mcm, P4/mbm, P4mm) et orthorhombique (Cmcm, Pnma) où nous avons trouvé que la phase tétragonale I4/mcm est la structure la plus stable par rapport aux autres structures à T = 0 K et

$P = 0$  GPa. Pour les calculs des propriétés électroniques, les effets d'échange et de corrélation ont été traités par le potentiel de Tran-Blaha modifiés de Becke Johnson (TB-MBJ) pour améliorer le défaut de la sous-estimation des bandes d'énergie interdites causé par les deux approximations LDA et GGA. Les résultats obtenus sont comparés à des données expérimentales et d'autres calculs théoriques.

دراسة واستمثال الخواص الهيكلية و الالكترونية للبروفسكيت  $\text{SrTiO}_3$ . تطبيقات لمستشعرات الضغط

### الملخص

في هذه الأطروحة قمنا بعرض دراسة لنظرية تابعة (او وظيفية) الكثافة (DFT) لإيجاد الخصائص البنيوية، الإلكترونية، والمرنة مع تحولات المرحلة الصلبة الناتجة تحت الضغط للبرفسكيت  $\text{SrTiO}_3$ . هذه الحسابات قد أجريت باستعمال تقريب الأمواج المستوية المتزايدة خطياً (FP-LAPW) المدمجة مع تقريب التدرج المعمم GGA المطورة من بيردو-بيرك-ايرنزرهورف Perdew-Burke-Ernzerhor للمواد الصلبة (PBEsol). المعاملات الهيكلية المحسوبة كتوابت الشبكة و معامل الانضغاط B و مشتقه موافقة للقيم المحسوبة و المقاسة المتوفرة و قد استعملت لتحليل الاستقرار النسبي و التحولات المرحلية تحت الضغط للبرفسكيت  $\text{SrTiO}_3$ . الحسابات أجريت للهيكلمكعب (Pm-3m) الهياكل رباعية الزوايا (I4/mcm, P4/mbm, P4mm) و الهياكل متعامدة المحاور (Cmcm, Pnma), حيث وجدنا أن المرحلة رباعية الزوايا I4/mcm هي الهيكل الأكثر استقراراً مقارنة مع الهياكل الأخرى في الحرارة و الضغط المعدومين.

في حسابات الخواص الالكترونية التأثيرات لكمون التبادل والتعالق عولج بكمون (TB-MBJ) ترنس – بلاحة المطور لبيك-جونسون وذلك للتقليل من القصور في الفجوات الطاقة الناتج عن التقريبات LDA و GGA. تتم مقارنة النتائج المتحصل عليها مع البيانات التجريبية المتاحة والحساب النظرية الأخرى.

---



---

**SOMMAIRE**

Liste des abréviations .....	4
Liste des figures .....	6
Liste des tableaux.....	8
Introduction générale.....	10
Références .....	13
<b>Chapitre I: La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</b>	
I-1.Introduction .....	14
I-2.La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	14
I-2.1.L'équation de Schrödinger.....	14
I-2.2.L'approximation de Born-Oppenheimer.....	16
I-2.3.La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	17
I-2.3.1.Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	18
I-2.3.2.Les équations de Kohn et Sham.....	18
I-2.3.3.La fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	20
a) L'approximation de la densité locale (LDA).....	20
b) L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	22
I-2.3.4.Résolution des équations de Kohn et Sham.....	22
I-3. Références.....	26
<b>Chapitre II : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)</b>	
II-1.Introduction.....	27
II-2.La méthode des ondes planes augmentées (APW) .....	27
II-3.La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) .....	30
II-3-1.Principe de la méthode LAPW.....	30
II-4.Le code WIEN2k.....	32

---

II-5. Références .....	35
<b>Chapitre III : Les Fonctionnelles GGA -PBEsol et TB-MBj</b>	
III-1. Introduction .....	36
III-2. La fonctionnelle Tran et Blaha modifiée de Becke et Johnson .....	36
III-2.1. Description mathématique.....	37
III-2.2. Version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson .....	38
III-2.3. Version améliorée de la fonctionnelle de Becke et Johnson.....	41
III-3. La fonctionnelle d'échange et de corrélation PBEsol.....	46
III-3.1. Fonctionnelle GGA PBE.....	46
III-3.2. Fonctionnelle GGA PBEsol.....	48
III-4. Conclusion.....	51
III-5. Références.....	52
<b>Chapitre IV : Propriétés et transition de phase des pérovskites</b>	
IV-1. Introduction.....	56
IV-2. Structure pérovskite prototype et transitions de phase.....	60
IV-2.1. Écarts à la structure prototype.....	63
IV-2.2. Types de rotations usuelles.....	66
IV-3. La pérovskite Titanate de strontium.....	68
IV-3.1. Propriétés structurales.....	69
IV-3.1.1. Phase cubique.....	69
IV-3.1.2. Phase Tétraogonale.....	71
IV-4. Conclusion.....	73
IV-5. Références.....	74
<b>Chapitre V : Résultats et discussions</b>	
V-1. Introduction.....	78
V-2. Méthodes et détails des calculs.....	80
V-3. Résultats et discussion.....	82

---

<i>V-3.1. propriétés structurales.....</i>	<i>82</i>
<i>V-3.2. Stabilité structural et transformations de Phase sous haute pression.....</i>	<i>83</i>
<i>V-3.3. Propriétés électroniques.....</i>	<i>87</i>
<i>V-3.3.1. Structures de bandes.....</i>	<i>88</i>
<i>V-3.3.2. Densités d'états.....</i>	<i>91</i>
<i>V-3.3.3. Densités de charge.....</i>	<i>94</i>
<i>V-3.3.4. Effet de la pression sur la largeur de la bande interdite .....</i>	<i>97</i>
<i>V-3.4. Propriétés élastiques.....</i>	<i>101</i>
<i>V-3.4.1. Phase cubique.....</i>	<i>102</i>
<i>V-3.4.2. Phase tétragonale.....</i>	<i>103</i>
<i>V-3.4.3. Phase orthorhombique.....</i>	<i>105</i>
<i>V-4. Application aux capteurs.....</i>	<i>109</i>
<i>V-4.1. Conductivité électrique.....</i>	<i>112</i>
<i>V-5. Références.....</i>	<i>115</i>
<i>Conclusion générale.....</i>	<i>118</i>
<i>Annexe A.....</i>	<i>121</i>
<i>Annexe B.....</i>	<i>124</i>
<i>Annexe C.....</i>	<i>126</i>
<i>Annexe D.....</i>	<i>128</i>

*Liste des abréviations*

- **AFD** : Antiferro distortif (s)
- **AFE** : Antiferroélectrique(s)
- **AFM** : Antiferromagnétique(s)
- **AM05** : The Armiento and Mattsson 2005 (*AM05*) functional
- **APE** : Anti-polaire(s) électrique(s)
- **APW** : Augmented Plane Wave
- **DFPT** : Density Functional Perturbation Theory
- **DFT** : Density Fonctional Theory
- **EV-GGA** : Engel-Vosko Generalized Gradient Approximation
- **FD** : Ferrodistoritif-ve(s)
- **FE** : Ferroélectrique(s)
- **FL-APW** : Full-potential linearised augmented-plane wave
- **FP-LAPW+Lo** : The full-potential linearized augmented plane wave
- **FM** : Ferromagnétique(s)
- **F.u** : Formula unit (maille cubique élémentaire)
- **GGA** : Generalized Gradient Approximation
- **GGA-PBE** : Generalized gradient approximation of Perdew, Burk, and Ernzerhof
- **GW** : Is no abbreviation, but stands for the product of Green's function  $G$  and screened interaction  $W$  approximation for the self-energy
- **$G_0W_0$**  : Simplified GW approximation,  $G$  and  $W$  are computed from the LDA or HF calculations
- **HF-DFT** : Hartree-Fock Density Fonctional Theory
- **HSE** : The Heyd-Scuseria- Ernzerhof screened Coulomb hybrid density functional
- **IBZ** : Irreducible Brillouin zone
- **KS** : Kohn et Sham
- **LAG** : The local Airy gas functional
- **LAPW** : Linearized Augmented Plane Wave
- **LCAO** : Linear combination of atomic orbitals
- **LDA** : Local Density Approximation
- **LMTO** : Linear muffin-tin orbitals
- **LSDA** : Local Spin Density Approximation
- **MBJ** : Modified Becke-Johnson
- **MT** :Muffin-Tin
- **OPW** : Orthogonalized plane waves
- **PAW** : Projector Augmented-Wave

- **PBEsol** : Perdew-Burke-Ernzerhof for solids
- **PE** : Paraélectrique
- **PW-PP** : Plane-wave pseudopotentials
- **RAM** : Random-Access Memory
- **RRAM** : Resistive Random-Access Memory
- **SCF** : Self-consistent field
- **SJEOS** : Equations of state motivated by the stabilized jellium model
- **SR** : short-range
- **TB-MBJ** : Tran-Blaha Modified Becke-Johnson
- **TPSS** : Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria
- **ZPAE** : The zero point anharmonic expansion

*Liste des figures*

<b>Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
I.1	<i>Digramme cycle auto-cohérent (SCF) pour le traité de la fonctionnelle de la densité de Kohn-Sham.</i>	25
II.1	<i>Répartition de la cellule unitaire en régions sphériques Muffin-Tin MT (1) et en région interstitielle (2).</i>	28
II.2	<i>Diagramme du code WIEN2k</i>	34
III.1	<i>Gap théorique en (eV) en fonction du gap expérimental pour plusieurs potentiels (LDA, MBJLDA, HSE, <math>G_0W_0</math> et GW) de 23 solides[4].</i>	41
III.2	<i>Paramètre <math>c_{opt}</math> optimisé en fonction de la moyenne <math>\bar{g}</math> utilisant différent paramétrage de c pour cinq types de solide [41].</i>	43
IV.1	<i>Structure pérovskite ABO<sub>3</sub></i>	57
IV.2	<i>Représentations différentes de la structure pérovskite ABO<sub>3</sub> cubique. (a) origine sur le cation B, (b) origine sur le cation A.</i>	61
IV.3	<i>Présentation des rayons ioniques en triangle pour la structure cubique</i>	63
IV.4	<i>a) Octaèdres sans rotation ; b) Octaèdres orientées en phase suivant [001] ; c) Octaèdres orientées en antiphase suivant [001].</i>	67
IV.5	<i>Rotations des oxygènes dans la maille tétragonale, correspondant à la rotation <math>a^0a^0c</math>. (a) rotation en antiphase des plans successifs d'oxygènes le long de la direction [001]. (b) projection sur le plan atomique BO<sub>3</sub></i>	67
IV.6	<i>Diagramme des transitions possibles de groupe à sous-groupe par rotation d'octaèdres dans les pérovskites. (Ref. [31,33]).</i>	68
IV.7	<i>Images de titanate de strontium sous forme minérale Tausonite (à gauche) [45] et fabriqué dans une diapositive (à droite) [46].</i>	69
IV.8	<i>Représentation de la pérovskite cubique idéale Pm-3m, Ti centrée (à gauche) et Sr centré (à droite).</i>	70
IV.9	<i>Représentation de la phase I4/mcm avec deux différents types de cellules: B centrées avec un <math>\sqrt{2} \times 2 \times \sqrt{2}</math> cellule unitaire et octaèdres choisis attirés (à gauche) et un A centré <math>2 \times 2 \times 2</math> cellule avec tous les octaèdres dessinés (à droite). Pour représenter STO, vert, bleu et rouge représentent Sr, Ti et des atomes d'oxygène respectivement.</i>	71
V.1	<i>Représentation des énergies totales calculées en (eV) en fonction du volume de la cellule unitaires en (<math>\text{\AA}^3</math>) pour les structures Pm-3m, I4/mcm, P4/mbm, P4mm et Cmcm du composé SrTiO<sub>3</sub>.</i>	83
V.2	<i>Variations de l'énergie libre de Gibbs <math>\Delta G</math> (eV) pour les différentes phases du SrTiO<sub>3</sub>. (L'énergie libre de Gibbs de référence est fixée pour la phase I4/mcm)</i>	86

V.3.(a)	Structure des bandes de la phase $Pm-3m$	88
V.3.(b)	Structure des bandes de la phase $I4/mcm$ .	89
V.3.(c)	Structure des bandes de la phase $P4/mbm$	89
V.3.(d)	Structure des bandes de la phase $P4mm$	90
V.3.(e)	Structure des bandes de la phase $Cmcm$	90
V.4.(a)	Densités d'états de la phase $Pm-3m$	92
V.4.(b)	Densités d'états de la phase $I4/mcm$	92
V.4.(c)	Densités d'états de la phase $P4/mbm$ du $SrTiO_3$	93
V.4.(d)	Densités d'états de la phase $P4mm$ du $SrTiO_3$	93
V.4.(e)	Densités d'états de la phase $P4mm$ du $SrTiO_3$	94
V.5.(a)	Tracé des contours de la densité de charge électronique de la phase $Pm-3m$ du $SrTiO_3$	95
V.5.(b)	Tracé des contours de la densité de charge électronique de la phase $I4/mcm$ du $SrTiO_3$	95
V.5.(c)	Tracé des contours de la densité de charge électronique de la phase $P4/mbm$ du $SrTiO_3$	96
V.5.(d)	Tracé des contours de la densité de charge électronique de la phase $P4mm$ du $SrTiO_3$	96
V.5.(e)	Tracé des contours de la densité de charge électronique de la phase $Cmcm$ du $SrTiO_3$	97
V.6.(a)	Largeur de la bande interdite directe ( $\Gamma - \Gamma$ ) en fonction de la pression pour la phase $I4/mcm$ du $SrTiO_3$	98
V.6.(b)	Largeur de la bande interdite ( $Z - \Gamma$ ) en fonction de la pression pour la phase $P4/mbm$ du $SrTiO_3$	99
V.6.(c)	Largeur de la bande interdite directe ( $\Gamma - \Gamma$ ) en fonction de la pression pour la phase $Cmcm$ du $SrTiO_3$ .	99
V.7.	Caractérisation $I(V)$ d'un micro-capteur	110
V.8.	Schémas du capteur d'oxygène micro fabriqué [60].	111
V.9.(a)	Conductivité électrique (s/cm) en fonction de la pression (GPa) pour différentes températures(K) de la phase $I4/mcm$ du $SrTiO_3$	113
V.9.(b)	Conductivité électrique (s/cm) en fonction de la pression (GPa) pour différentes températures(K) de la phase $P4/mbm$ du $SrTiO_3$	113
V.9.(c)	Conductivité électrique (s/cm) en fonction de la pression (GPa) pour différentes températures(K) de la phase $Cmcm$ du $SrTiO_3$	114
AnA.1	Structures cristallines des phases a) $Pm-3m$ , b) $I4/mcm$ , c) $P4/mbm$ , d) $P4mm$ , e) $Cmcm$ , f) $Pnma$ .	121-122-123
AnB.1	Espace des phases de rotation des octaèdres en transition des pérovskites. (a) Les rotations des octaèdres peuvent être décomposé autour d'axes orthogonaux. (b) Représentation octaédrique des inclinaisons des modèles décrits dans le texte	124

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
III.1	Gap fondamental théorique et expérimental (en eV), représentés avec les méthodes (HSE03, HSE06, $G_0W_0$ , et GW). Les types de structure sont indiqués entre parenthèses	40
III.2	Gaps fondamentaux (en eV), calculés avec le potentiel MBJ, utilisant différents paramétrages pour c (voir tableau III.3). La seconde colonne indique le type de solides (TmO=transition-metal oxide, TmX = other transition-metal compounds)	44-45
III.3	Résumé des différents paramétrages de c (voir eq. III.9)	46
III.4	Paramètres de maille d'équilibre donnés en Å pour plusieurs approximations (LDA, PBEsol, AM05, PBE, TPSS), comparés avec des résultats expérimentaux	50
IV.1	Principales applications des matériaux pérovskites	60
IV.2	Les cations les plus communs formant les oxydes de structure pérovskite et leurs rayons ioniques. Rayons ioniques pris dans Ref. [27]. a : Coordination 12 ; b : Coordination 6.	64
IV.3	Quelques composés pérovskites et leurs facteurs de tolérance (calculés selon la référence [28])	64
IV.4	Positions Wyckoff pour le titanate de strontium dans le Pm3m	70
IV.5	Positions Wyckoff pour le titanate de strontium I4/mcm	72
V.1	Paramètres de maille calculés (a, b et c) en (Å), le volume V en (Å <sup>3</sup> ) Z est le nombre d'unités de formule par cellule conventionnelle), B <sub>0</sub> le module de compressibilité (en GPa) et ça dérivé B', les énergies relatives $\Delta E = E - E_{I4/mcm}$ (en meV) et des positions atomiques pour les cellules conventionnelles ensemble	84
V.2	Bandes interdites de l'énergie (eV) aux points de haute symétrie pour les structures cubique, tétragonale, et l'orthorhombique du SrTiO <sub>3</sub>	87
V.3	Coefficients linéaire et quadratique de la bande interdite d'énergie, des trois phases I4/mcm, P4/mbm et Cmcm du SrTiO <sub>3</sub>	100
V.4	Calcul des constantes d'élasticités ( $C_{11}, C_{12}, C_{44}$ ) en (GPa), des modules ( $B_v, B_R, B_H$ ) et ( $G_v, G_R, G_H$ ) en (GPa) dans l'approximation de Voigt-Reuss-Hill, du facteur de Poisson ( $\nu$ ), du module de Young (E) en (GPa), du rapport (B/G), la constante de Lamé ( $\lambda$ ) et pourcentage d'anisotropie ( $A_G$ ) de la phase Pm-3m du SrTiO <sub>3</sub>	102
V.5	Calcul des constantes d'élasticités ( $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}, C_{66}$ ) en (GPa), des modules ( $B_v, B_R, B_H$ ) et ( $G_v, G_R, G_H$ ) en (GPa) dans l'approximation de Voigt-Reuss-Hill, du facteur de Poisson ( $\nu$ ), du module de Young (E) en (GPa), du rapport (B/G), la constante de Lamé ( $\lambda$ ) et pourcentage d'anisotropie ( $A_G$ ) des phases tétragonales I4/mcm, P4/mbm, p4mm du SrTiO <sub>3</sub>	105

---

*Liste des figures et tableaux*

---

V.6	<i>Calcul des constantes d'élasticités (<math>C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{23}, C_{22}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}</math>) en (GPa), des modules (<math>B_v, B_R, B_H</math>) et (<math>G_v, G_R, G_H</math>) en (GPa) dans l'approximation de Voigt-Reuss-Hill, du facteur de Poisson (<math>\nu</math>), du module de Young (<math>E</math>) en (GPa), du rapport (<math>B/G</math>), la constante de Lamé (<math>\lambda</math>) et pourcentage d'anisotropie (<math>A_G</math>) de la phase orthorhombique Cmcm du <math>SrTiO_3</math></i>	107
AnC.1	<i>Les paramètres de maille (en Å) et les coordonnées atomiques générales pour la pérovskite <math>SrTiO_3</math>, analysés pour différentes pressions en GPa.</i>	126
AnC.2	<i>Positions atomiques spéciales des phases étudiées de la pérovskite <math>SrTiO_3</math>.</i>	127

*Introduction générale et motivations*

Depuis très longtemps les oxydes de structure pérovskite  $ABO_3$ , suscitent beaucoup d'intérêt, vu la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. Les propriétés intrinsèques du matériau pérovskite peuvent changer par modifications de leurs éléments, offrant ainsi une multitude de propriétés physiques (isolants, semi-conducteurs, capteurs, conducteurs ioniques, métalliques et supraconducteurs) en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B [1,2]. D'autres parts, les combinaisons possibles des alliages pérovskites avec l'introduction des divers atomes peuvent être exploitées dans divers domaines d'applications [3,4].

La compréhension et la recherche des propriétés des oxydes de type pérovskite [5] ont toujours poussés les chercheurs à les exploiter, et s'offrent être toujours un sujet important dans la science des matériaux pour des raisons de motivation tant que d'études fondamentales, et également pour des motivations technologiques d'application dans la conception des capteurs, des convertisseurs d'énergie, et des systèmes de stockage de données.

Parmi eux, le titanate de strontium ( $SrTiO_3$ ) qui a suscité beaucoup d'intérêt au cours des dernières décennies, car il a fait l'objet de plusieurs études pour les mécanismes structurels et les transitions de phase du point de vue théorique et expérimentale [6,7]. Cette pérovskite fait partie des matériaux fonctionnels qui sont des matériaux dont les propriétés physiques varient en fonction d'un stimulus externe, leur permettant ainsi de jouer un rôle actif dans des systèmes.

Une pression extérieure appliquée à un matériau, peut induire une séquence de transitions structurales de phase et modifie les propriétés électroniques et même élastiques influant ainsi sur les propriétés de dynamique du réseau.

Cette thèse de doctorat s'inscrit dans le domaine d'étude théorique à l'échelle atomique des propriétés de ce matériau ainsi que les transitions de phase possibles. L'analyse comparative des phases en compétition dans le composé  $\text{SrTiO}_3$  sous pression hydrostatique, réalisée en utilisant la méthode de calcul de haute précision FP-LAPW[8] (mise en œuvre dans le logiciel WIEN2k [9]), a permis de préciser la séquence des transitions de phase induites sous pression extérieure.

La présente thèse se compose de cinq chapitres suivis par les conclusions.

Dans le premier chapitre nous présentons la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional theory, DFT) qui est actuellement la théorie la plus utilisée dans les calculs ab-initio [10,11] en physique de la matière condensée. Cette théorie permet d'obtenir une large gamme d'informations sur l'origine microscopique des propriétés des matériaux, elle fournit, en effet, une méthodologie de mécanique quantique alternative à la méthode Hartree-Fock. Le principal intérêt de ce formalisme réside dans le fait qu'il permet de modéliser des systèmes relativement étendus (molécules de taille importante, solides) [12] avec une excellente précision comparée à la méthode Hartree-Fock, qui requiert notamment dans le cas des oxydes de métaux de transition un effort numérique considérable pour la prise en compte des corrélations électroniques. On présente: l'équation de Schrödinger, l'approximation de Born-Oppenheimer, les équations de Kohn et Sham, les approximations de la densité locale et du gradient généralisé et la méthode de la résolution des équations de Kohn et Sham.

Dans le deuxième chapitre nous présentons le formalisme de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [13,14]. Dans un premier temps, on présente la méthode des ondes plane augmentées (APW), puis ses détails caractéristiques. Enfin du chapitre nous donnons un aperçu sur le code WIEN2k [15] et ces étapes qui est un programme de calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) basé sur la méthode FP-LAPW.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à la description des approximations utilisées dans nos calculs. D'une part on présente la fonctionnelle Tran et Blaha modifiée de Becke et Johnson(TB-MBJ)[16] qui est conçue pour pouvoir élargir les prédictions du calcul pour la bande interdite, D'autre part la fonctionnelle GGA-PBEsol[17] qui tente d'améliorer l'évaluation de l'énergie d'échange et corrélation afin d'améliorer les paramètres et les propriétés structurales.

Le chapitre quatre fait le point sur l'étude des propriétés et les transitions de phase des pérovskites. Après avoir donné une description générale sur leurs structures cristallines, nous présenterons une image globale de la caractérisation structurale et géométrique, complétées par l'analyse des distorsions et des déformations possibles ainsi que leurs transitions de phase. Comme dernière partie, une étude descriptive de titanate de strontium est présentée.

Le cinquième et le dernier chapitre est consacré aux résultats et discussions : nous présentons en premier lieu la structure cristalline du matériau étudié ainsi que les détails de calcul. Ensuite nous présentons nos résultats et leurs interprétations relatives aux propriétés structurales, la stabilité structurelle et transformations de phases sous haute pression. Un aperçu détaillé sur les propriétés électroniques qui résume les structures de bande, les densités d'état, les densités de charges et les variations de la bande interdite sous pression. Les propriétés mécaniques assurées par calcul des constantes élastiques qui décrivent la réponse à une contrainte macroscopique et assume notamment la stabilité structurelle sont données en dernier lieu.

Enfin une conclusion générale qui résume nos résultats montrant l'impact de notre travail et ces perspectives.

**Références**

- [1] D.M. Smyth. *Rev. Mater. Sci.*, **15**. 329, (1985).
- [2] N. Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori, and K. Siratori. Electronic conduction un oxides. *Springer-Verlag, Berlin*, (2000).
- [3] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura. *Rev. Mod. Phys.* **70**.1039 (1998).
- [4] J. Zaanen, G.A. Sawatzky, and J.W. Allen. *Phys. Rev. Lett.* **55**.418(1985).
- [5] R. H. Mitchell, Perovskites : Modern and ancient, Almaz Press, *Ontario (C)*, 2002.
- [6] H. Moriwake, *et al.* *Phys. Rev. B.* **84** , 104114 (2011).
- [7] M. L. Moreira, *et al.* *Acta. Mater.* **57**, 5174 (2009).
- [8] E. Sjostedt, L. Nordstrom, D. J. Singh. *Solid State Commun.* **114**, 15 (2000).
- [9] P. Blaha, *et al.* WIEN2K, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. *Vienna University of Technology*. Vienna. 2001.
- [10] M. E. Lines and A. M. Glass, Principles and applications of ferroelectrics and related materials, *Clarendon Press edition, Oxford* (1977).
- [11] R. M. Martin, Electronic structure, Basic theory and practical methods, *Cambridge University Press* (1993).
- [12] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, Density Functional Theory : An Approach to the Quantum Many-Body Problem, *Springer-Verlag, Berlin* (1990).
- [13] O.K. Andersen, *Phys. Rev B* **12**.3060 (1975).
- [14] J.C. Slater, *Phys. Rev*, **51**.846 (1937).
- [15] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Hvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, *Vienna University of Technology, Austria*, 2001.
- [16] F. Tran and P. Blaha, *PhysRev.Lett* **102**.226401 (2009).
- [17] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* **100**. 136406 (2008).

**I-1.Introduction**

L'objet de la théorie quantique des solides est l'étude des propriétés physiques des solides à partir de leurs constituants microscopiques. La structure microscopique d'un solide permet de décrire et ou de prédire ces propriétés et ces interactions entre particules qui le composent. Pour comprendre le comportement et le lien des interactions dans un solide et ces propriétés qui en découlent, les chercheurs ont recourt à des expériences. L'élaboration théorique ainsi que la modélisation permettent de déduire et de mieux comprendre les propriétés de ces composés, ce qui tend à prédire leur comportement pour différentes conditions. Ainsi, on peut proposer et évaluer des structures de solides ayant une dureté et une inertie chimique proche du diamant ou supérieure.

La compréhension et l'exploitation des différentes propriétés physiques des matériaux sont les buts essentiels de la science des matériaux qui s'intéresse à étudier tout système d'électrons en interaction entre eux et avec les ions.

L'équation de Schrödinger est mathématiquement difficile à résoudre pour un système à N électrons dans un cristal, à cause des interactions multiples de chaque particule avec toutes les autres particules. Ceci a poussé les chercheurs à remédier à plusieurs approximations pour remédier à cette situation difficile. Une des méthodes utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), développée par Hohenberg et Kohn [1]. La DFT est la méthode la plus efficace dans le calcul des structures de bandes pour les solides, nous l'utiliserons par conséquent dans cette étude.

**I-2.La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)****I-2.1.L'équation de Schrödinger**

L'équation de Schrödinger des états stationnaires permet par sa forme de calculer l'énergie totale d'un système composé d'ions et d'électrons en interaction :

$$H\psi = E\psi \quad \text{(I-1)}$$

Où  $H$  est l'Hamiltonien,  $\psi$  une fonction d'onde décrivant l'état du système et  $E$  son énergie totale.

Généralement, l'Hamiltonien  $H$  est donné par :

$$H = T_e + T_{NN} + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} \quad (\text{I-2})$$

avec  $T_e$  l'énergie cinétique des électrons,  $T_{NN}$  l'énergie cinétique des noyaux,  $V_{ee}$  l'énergie potentielle d'interaction entre les électrons,  $V_{eN}$  l'énergie potentielle d'interaction entre électrons-noyaux et  $V_{NN}$  l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

L'opérateur hamiltonien comprend toutes les formes d'énergie notamment :

- 1) L'énergie cinétique totale des électrons:

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 \quad (\text{I-3})$$

- 2) L'énergie cinétique totale des noyaux:

$$T_{NN} = -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \sum_\alpha \nabla_\alpha^2 \quad (\text{I-4})$$

- 3) L'énergie d'interaction des électrons entre eux:

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (\text{I-5})$$

- 4) L'énergie d'interaction noyaux-électrons :

$$V_{eN} = -\sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} \quad (\text{I-6})$$

- 5) L'énergie d'interaction des noyaux entre eux :

$$V_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (\text{I-7})$$

$Z_\alpha$  et  $Z_\beta$  sont les charges respectives des noyaux  $\alpha$  et  $\beta$ .

D'où on peut écrire :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \sum_\alpha \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (\text{I-8})$$

$m_i$  est la masse de l'électron  $i$ ,  $M_\alpha$  est la masse du noyau  $\alpha$  et  $Z_\alpha$  sa charge.

Dans un  $\text{cm}^3$  d'un solide cristallin on trouve près de  $10^{22}$  atomes, il est plus qu'évident que l'on ne saurait obtenir une solution car il s'agit d'un problème à N corps qui n'est résolu moyennant qu'avec un certain nombre d'approximations. A l'ordre zéro on trouve l'approximation de Born-Oppenheimer ou l'approximation adiabatique.

### ***I-2.2.L'approximation de Born-Oppenheimer***

Le calcul des propriétés électroniques des solides n'est pas une tâche facile, compte tenu du fait que les noyaux atomiques et les électrons constituent un problème à plusieurs corps complexe. Par conséquent, toutes les théories qui traitent ces calculs commencent par adopter l'approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique), qui néglige tout simplement le mouvement des noyaux atomiques tout en évaluant les propriétés électroniques.

C'est une assez bonne hypothèse, puisque les électrons sont beaucoup plus légers que les noyaux et donc se déplacent beaucoup plus vite.

Selon Born et Oppenheimer [2], le mouvement des noyaux est découplé de celui des électrons, ce qui est justifié par le fait que la masse des noyaux est bien supérieure à celle des électrons, donc plus lents, ceci néglige le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. L'énergie cinétique des noyaux est ainsi négligée et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante.

L'Hamiltonien est de nouveau définie, comme celui des électrons  $H_e$  donné

par:

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (\text{I-9})$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} \right] \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{I-10})$$

$E_e$  Représente l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ électrique créé par les noyaux fixes.

Les premières méthodes de résolution de l'équation (I-10) sont celles de Hartree [3] et Hartree-Fock [4] qui sont basés sur l'hypothèse des électrons libres (individuels) interagissant avec tous les autres électrons ainsi que les noyaux du système. Ces méthodes souffrent d'insuffisance dues principalement au manque de précision pour les solides. Cependant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode puissante est moderne qui a ouvert la porte à toute forme de calcul "ab initio" de la structure des atomes, des molécules, des cristaux, des surfaces et leurs interactions.

### ***I-2.3. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)***

L'extension des idées dans la physique de la matière a amené à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui permet de calculer l'énergie totale de matières solides, en utilisant la densité d'électrons pour un système de particules interagissant entre-elles.

Les travaux de Thomas [5] et Fermi [6] en 1927 ont instaurés les principales idées de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Notons cependant que la DFT a été réellement établie avec l'apparition des théorèmes fondamentaux exacts d'Hohenberg et Kohn en 1964 [1] qui relie l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

**I-2.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn**

Le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [1]. Dans le premier théorème, les auteurs ont montré que pour un potentiel externe donné  $V_{ext}(r)$ , l'énergie totale  $E$  du système à  $N$  électrons dans son état fondamental est une fonction unique, de la densité électronique  $\rho(r)$  de l'état du solide et peut être écrite sous la forme:

$$E(\rho) = F(\rho) + \int \rho(r) V_{ext}(r) d^3r \quad (\text{I-11})$$

Où

$$F(\rho) = T(\rho) + V_{ee}(\rho) \quad (\text{I-12})$$

$F(\rho)$  est une fonction universelle de la densité électronique  $\rho$ ,  $T$  est l'énergie cinétique et  $V_{ee}$  l'énergie d'interaction électron-électron.

Dans le second, Hohenberg et Kohn montrent que la vraie densité de l'état fondamental n'est que celle qui minimise l'énergie  $E(\rho)$  et toutes les autres propriétés sont également une fonctionnelle de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{I-13})$$

$\rho_0$  est la densité de l'état fondamental.

Malheureusement, la fonctionnelle  $F(\rho)$  n'est pas connue et les équations correspondantes ne peuvent pas être résolues.

**I-2.3.2. Les équations de Kohn et Sham**

La théorie de la fonctionnelle de la densité a été mise à l'œuvre par une méthode pratique proposée par Kohn et Sham (KS) [7] en 1965. Ils ont considéré deux systèmes avec équivalence, l'un avec des électrons en interaction dans un potentiel extérieur  $V(r)$  et un autre avec électrons sans interaction dans un potentiel effectif  $V_{eff}$ . Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie est exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(r)\rho(\vec{r}) d^3r \quad (\text{I-14})$$

$T_0[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie cinétique du gaz électronique sans interaction,  $E_H[\rho(\vec{r})]$  désigne le terme de Hartree des électrons,  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie d'échange-corrélation.

L'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  prend en compte la différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons sans interaction ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree.

Donc l'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham de façon cohérente est de la forme :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right)\varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r) \quad (\text{I-15})$$

ou le potentiel effectif est défini par:

$$V_{eff}(r) = V_H[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{I-16})$$

Avec  $V_H[\rho(r)]$  est le potentiel de Hartree des électrons défini par :

$$V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (\text{I-17})$$

$V_{xc}[\rho(r)]$  est le potentiel d'échange et de corrélation.

$$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{I-18})$$

$\varphi_i(r)$  sont les états d'une seule particule et la densité électronique  $\rho(r)$  est donnée par la somme des orbitales occupées comme suit :

$$\rho(r) = \sum_{occup} \varphi_i^*(r)\varphi_i(r) \quad (\text{I-19})$$

Pour résoudre le système d'équations (I-13) il faut donner une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}$ .

### ***I-2.3.3. La fonctionnelle d'échange et de corrélation***

A ce stade, tous les termes de l'énergie et leurs potentiels associés, peuvent être évalués à l'exception du terme d'échange. Mais pour résoudre des équations de Kohn et Sham et obtenir l'énergie totale, il est nécessaire d'introduire une expression analytique pour  $E_{xc}$  que l'on ne connaît pas dans le cas général.

La résolution n'est possible qu'à l'aide des approximations les plus utilisées qui sont l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

#### ***a) L'approximation de la densité locale (LDA)***

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation) (LDA) [8-11] suppose que la densité est lentement variable et la densité d'un solide ou molécule peut être calculée en utilisant la fonctionnelle d'un gaz uniforme d'électrons en interaction. La LDA traite un système inhomogène, comme localement homogène (gaz uniforme d'électrons en interaction où  $\rho$  est constante) où toute influence de l'inhomogénéité du système est négligée ainsi l'énergie d'échange et de corrélation est représentée uniquement de la densité électronique en un point  $r$ .

L'approximation de la densité locale LDA est l'approximation sur laquelle repose pratiquement toutes les approches actuellement employées. Elle a été proposée pour la première fois par Kohn et Sham, mais la philosophie de cette approximation était déjà présente dans les travaux de Thomas et Fermi. Pour comprendre le concept de LDA rappelons d'abord comment l'énergie cinétique  $T_s[\rho]$  d'un système de particules indépendantes est traité dans l'approximation de Thomas et Fermi [5,6]

Dans un système homogène, il est bien connu que :

$$T_S^{hom}(\rho) = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3} \quad (\text{I-20})$$

Où  $\rho$  est constante.

Dans un système inhomogène, avec  $\rho = \rho(r)$ , on peut approximer localement son énergie cinétique par unité de volume comme suit :

$$T_S(r) = T_S^{hom}[\rho(r)] = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \rho(r)^{5/3} \quad (\text{I-21})$$

L'énergie cinétique totale du système est trouvée par intégration sur tout l'espace:

$$T_S^{LDA}[\rho(r)] = \int d^3r T_S^{hom}[\rho(r)] = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \int d^3r \rho(r)^{5/3} \quad (\text{I-22})$$

Avec l'approximation  $T_S[\rho] = T_S^{LDA}[\rho]$ , la valeur trouvée pour l'énergie cinétique était très inférieure à celle trouvée par traitement de  $T_S$  en termes d'orbitales donné par les équations de Kohn-Sham, mais à partir d'ici le concept de LDA s'est tourné vers une autre composante de l'énergie totale pour être très utile et efficace: c'est le terme d'échange qui va être maintenant traité par LDA.

L'approximation LDA consiste alors à utiliser directement le résultat d'énergie exacte pour le terme d'échange par particule d'un gaz d'électrons homogène, pour la détermination de l'énergie d'échange d'un gaz d'électrons inhomogène en remplaçant la densité  $\rho$  constante par  $\rho(r)$  dans l'expression de l'énergie d'échange du gaz d'électrons homogène. On considère le gaz d'électrons inhomogène comme localement homogène, ce qui revient à négliger les effets des variations de la densité. En d'autres termes, elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange ne dépendent que de la valeur locale de  $\rho(r)$ . L'énergie d'échange s'exprime alors en fonction de l'énergie d'échange et de corrélation par particule  $\varepsilon_{xc}$  de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)] \rho(r) d^3r \quad (\text{I-23})$$

La LDA suppose que la fonctionnelle de  $\varepsilon_{xc}$  est purement locale. Cette énergie est divisée en:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{I-24})$$

où  $\varepsilon_x(\rho)$  est l'énergie d'échange et  $\varepsilon_c(\rho)$  est l'énergie de corrélation.

Il existe plusieurs formes pour le terme d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons homogène, entre autre celles de Kohn et Sham [7], Wigner [12], Ceperly et Alder [13], Perdew et Wang [14] Hedin et Lundqvist [15].

### ***b) L'approximation du gradient généralisé (GGA)***

L'approximation du gradient généralisé a été introduite pour améliorer la précision des résultats de la LDA. Elle consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique  $\rho(r)$  mais aussi de son gradient  $|\nabla\rho(r)|$  pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Elle s'écrit comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int d^3r \varepsilon[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] \quad (\text{I-25})$$

La GGA est donnée pour différentes paramétrisations parmi elles celle de Perdew et ses collaborateurs [17,18].

### ***I-2.3.4. Résolution 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 particulièrement les orbitales de Kohn et Sham. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le coût de calcul en maintenant une précision suffisante.

Les orbitales de Kohn et Sham sont données par:

$$\varphi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (\text{I-26})$$

où  $\phi_\alpha(r)$  sont les fonctions de base et les  $C_{i\alpha}$  sont les coefficients de l'expansion.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients  $C_{i\alpha}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Son application aux points de

haute symétrie dans la première zone de Brillouin simplifie énormément le calcul. Elle se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent (figure I-1). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (\text{I-27})$$

où  $H$  représente la matrice hamiltonienne et  $S$  la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (I-26).

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

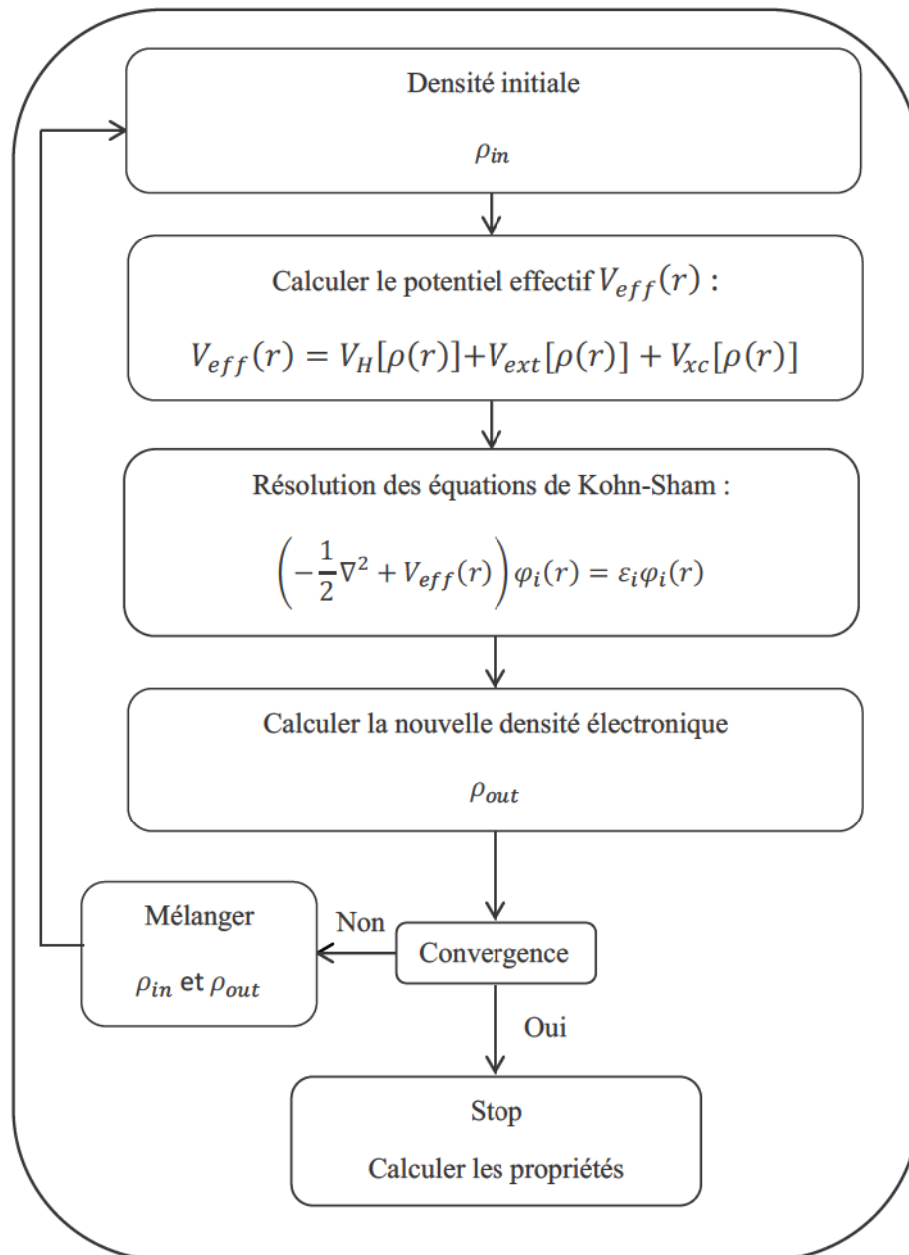
$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{I-28})$$

$i$  représente la  $i^{\text{ème}}$  itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

Pour la résolution des équations de Kohn-Sham plusieurs méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont utilisées :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [19,20] utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [20,21] mieux adaptées, aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type d'ondes planes augmentées (APW) [22] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [23,24] applicables à une plus grande variété de matériaux.

- Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [25] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.



**Figure I.1.** Digramme cycle auto-cohérent (SCF) pour le traité de la fonctionnelle de la densité de Kohn-Sham.

**I-3. Références**

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1969).
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, *ann. Phys.* **.87**, 457 (1927).
- [3] D.R. Hartree, *Proc. Combridge Philos. Soc.* **24**, 89 (1928).
- [4] V. Fock, *Z. Phys.* **61**, 126 (1930); **62**, 795 (1930).
- [5] L.H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Sos.* **23**, 542 (1927).
- [6] E.Z. Fermi, *Z. Phys.* **48**,73 (1928).
- [7] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [8] K. Schwarz and P. Blaha , *Lecture Notes in Chemistry* **67**,139 (1996).
- [9] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
- [10] J. Callaway and N.H. March, *Solid State Physics* **38**, 135 (1984).
- [11] R.M. Dreizler and J. da Provincia, *Density Functional Methods in Physics (Plenum, New York)* (1985).
- [12] E. Wigner, *Phys. Rev.* **46**, 1001 (1934).
- [13] D.M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [14] J.P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [15] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C.* **4**, 2064 (1971).
- [16] J.P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [17] J.P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- [18] P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Let.* **77**, 3865 (1996).
- [19] F. Bloch, *Z. Phys.* **52**, 555 (1928).
- [20] J.C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids* , V **2**, Ch. 8 (1965).
- [21] C. Herring, *Phys. Rev.* **57**, 1169 (1940).
- [22] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937).
- [23] J. Korrynga, *Physica* **13**, 392 (1947).
- [24] F.S. Ham, B. Segall, *Phys. Rev.* **124**, 1786 (1961).
- [25] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B.* **12**, 3060 (1975).

### **II-1.Introduction**

La résolution des équations de la DFT, impose différentes méthodes de calculs de structures électroniques qui se distinguent les uns des autres par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. Une des méthodes les plus précises est la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Cette méthode n'impose aucune forme particulière pour le potentiel.

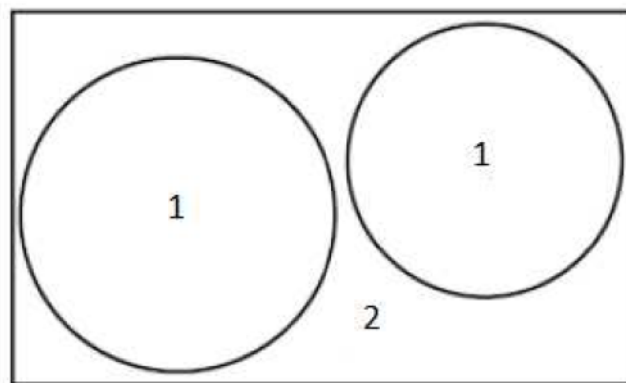
Une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW) développée par Slater [1], a donné naissance à la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW: linearized augmented plane wave), développée par Andersen [2], donc les aspects de l'APW vont être décrits exposés en premier lieu.

### **II-2.La méthode des ondes planes augmentées (APW)**

Les états propres d'une équation de Schrödinger des particules indépendantes proposés par Slater [2], sont développés en termes de fonctions de base (fonctions d'ondes planes augmentées, APW: Augmented Plane Wave), dont chacune est représentée selon deux régions caractéristiques, cette dernière équation correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT.

La région autour de chaque atome est présentée en tant que sphère, ou "muffin-tin", où le potentiel autour de chaque atome est similaire au potentiel de l'atome. La méthode APW est basée sur l'approximation, Muffin-Tin (MT) pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation la cellule unitaire est divisée en deux types de régions: des sphères appelées «Muffin-Tin» (I) qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome a de rayon  $R_a$  et régions interstitielles (II) (l'espace vide) (figure (II-1)).

Les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée. En conséquence, les ondes planes qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant sont utilisées dans la région interstitielle, tandis que les solutions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères MT.



**Figure II.1.** Répartition de la cellule unitaire en régions sphériques Muffin-Tin MT (1) et en région interstitielle (2).

Ainsi, la fonction d'onde est de la forme :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \in 1 \\ \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in 2 \end{cases} \quad (\text{II-1})$$

où  $A_{lm}$  et  $C_G$  sont les coefficients de développement,  $\Omega$  est le volume de la maille unitaire.  $r$  est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère,  $K$  est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ),  $G$  vecteur de l'espace réciproque, et  $U_l(r)$  est la solution radiale de l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

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

où  $E_l$  est l'énergie de linéarisation et  $V(r)$  la composante sphérique du potentiel dans la sphère.

Les fonctions radiales définies par l'équation (II-2) sont automatiquement orthogonales à n'importe quel état du même Hamiltonien qui disparaît aux limites de la sphère comme le montre l'équation suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II-3})$$

Où  $U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II-3) et en l'intégrant par partie.

Dans cette méthode, Slater a utilisé l'approximation muffin-tin pour la description du potentiel cristallin. Il a présenté les fonctions de base selon un choix particulier lié au potentiel muffin-tin en montrant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Tandis que les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux dont la structure est cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Cependant, pour assurer la continuité aux limites des sphères dans la méthode APW, les  $A_{lm}$  ont été définis en termes des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2}U_l(r)} \sum_G C_G j_l(|K + g|R) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II-4})$$

$R$  est le rayon de la sphère, et l'origine est prise au centre de la sphère.

Donc les  $A_{lm}$  sont déterminés par les coefficients des ondes planes  $C_G$  et les paramètres de l'énergie  $E_l$ , sachant que ces derniers 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 fonctions radiales dans les sphères sont appelées ondes planes augmentées (APW).

La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction radiale du fait que les coefficients  $A_{lm}$  contiennent le terme  $U_l(r)$  au dénominateur. Il est possible de trouver des valeurs de l'énergie  $E_l$  à la surface de la sphère MT pour lesquelles la fonction  $U_l(r)$  s'annule, à ce moment les fonctions radiales et les ondes planes seront découplées. C'est le problème de l'asymptote. Le manque de la liberté variationnelle dû à la fixation de  $E_l$  conduit à ce que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation.

Ainsi et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [3] et Andersen [1].

### II-3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

#### II-3-1. Principe de la méthode LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW: Linearized Augmented Plane Wave), les fonctions de base à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin (MT) sont une combinaison linéaire des fonctions radiales et leurs dérivées par rapport à l'énergie.

Les fonctions sont définies comme dans la méthode APW (II-1), mais l'énergie  $E_l$  est fixe et les fonctions doivent satisfaire la condition suivante :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r \in 1 \\ \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in 2 \end{cases} \quad (\text{II-5})$$

Les fonctions radiales satisfont l'équation :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[ r^2 \frac{dU_l}{dr} \right] + \left[ \varepsilon - \frac{l(l+1)}{r^2} - V(r) \right] U_l(\varepsilon, r) = 0 \quad (\text{II-6})$$

Tandis que leurs dérivées satisfont l'équation suivante :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right) r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II-7})$$

$E_l$  : l'énergie de linéarisation.

Les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l$ , ils sont de la même nature que  $A_{lm}$ .

Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si  $E_l$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction  $U_l$  peut être développée en fonction de sa dérivée  $\dot{U}_l$  et de l'énergie  $E_l$ .

$$U(r) = U_l(\varepsilon_l, r) + (\varepsilon - E_l)\dot{U}_l(r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad (\text{II-7})$$

$O((\varepsilon - E_l)^2)$  Représente l'erreur quadratique énergétique.

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

**II-4. Le code WIEN2k**

Le code WIEN2k est un programme de calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) basé sur la méthode FP-LAPW. Il a été développé par P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz [4] (Vienna University of Technology, Austria). Il a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [5,6], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [7], les oxydes non ferromagnétiques [8] et même les molécules [9].

Le code WIEN2k est formé de plusieurs programmes indépendants illustrés sur la figure (II-2) qui sont liés par C. Shell Script :

**NN:** C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère MT.

**LSTART:** Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bandes, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

**SYMMETRY:** Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

**KGEN:** Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

**DSTART:** Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART. Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

**LAPW0:** Génère le potentiel à partir de la densité.

**LAPW1:** Calcule les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

**LAPW2:** Calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.

**LCORE:** Calcule les états du cœur et les densités.

**MIXER:** Mélange les densités d'entrée et de sortie.

La plus importante étape dans le calcul est l'initialisation. Un bon calcul qui donne un bon résultat nécessite un choix judicieux des paramètres de calcul ( $R_{mt} \times k_{max}$ ,  $G_{max}$  et  $N_{kpt}$ ). Ces paramètres jouent un rôle important dans le calcul notamment dans la précision et le temps de calcul.

$R_{mt} \times k_{max}$  : le cut-off des fonctions d'ondes qui limite le nombre des vecteurs du réseau réciproque qui entre dans le développement des fonctions d'ondes de Kohn-Sham sur les fonctions de la base LAPW, donc il limite la taille de la matrice de l'Hamiltonien. Le nombre de la base LAPW est proportionnel à  $(k_{max})^3$  et le temps nécessaire pour résoudre l'équation séculaire est proportionnel à  $(k_{max})^9$ .

$G_{max}$  : le cut-off dans l'espace réciproque qui limite le nombre d'ondes planes utilisées dans le développement de la densité de charge et le potentiel dans la région interstitielle.

$l_{max}$  : limite le nombre des harmoniques du réseau utilisé pour le développement de la densité de charge et le potentiel dans les sphères muffin-tin.

$R_{mt}$  : le rayon de la sphère muffin-tin.

$N_{kpt}$  : le nombre de points spéciaux (de haute symétrie) dans la zone irréductible de Brillouin utilisés pour l'intégration par la méthode des tétraèdres.

Une fois l'autocohérence atteinte, il est possible de calculer les différentes propriétés du solide telles que la densité d'états totale (DOS), les densités d'états partielles ou projetées (par type d'atome et d'orbitale), la structure de bandes électroniques, les constantes élastiques et les propriétés optiques.

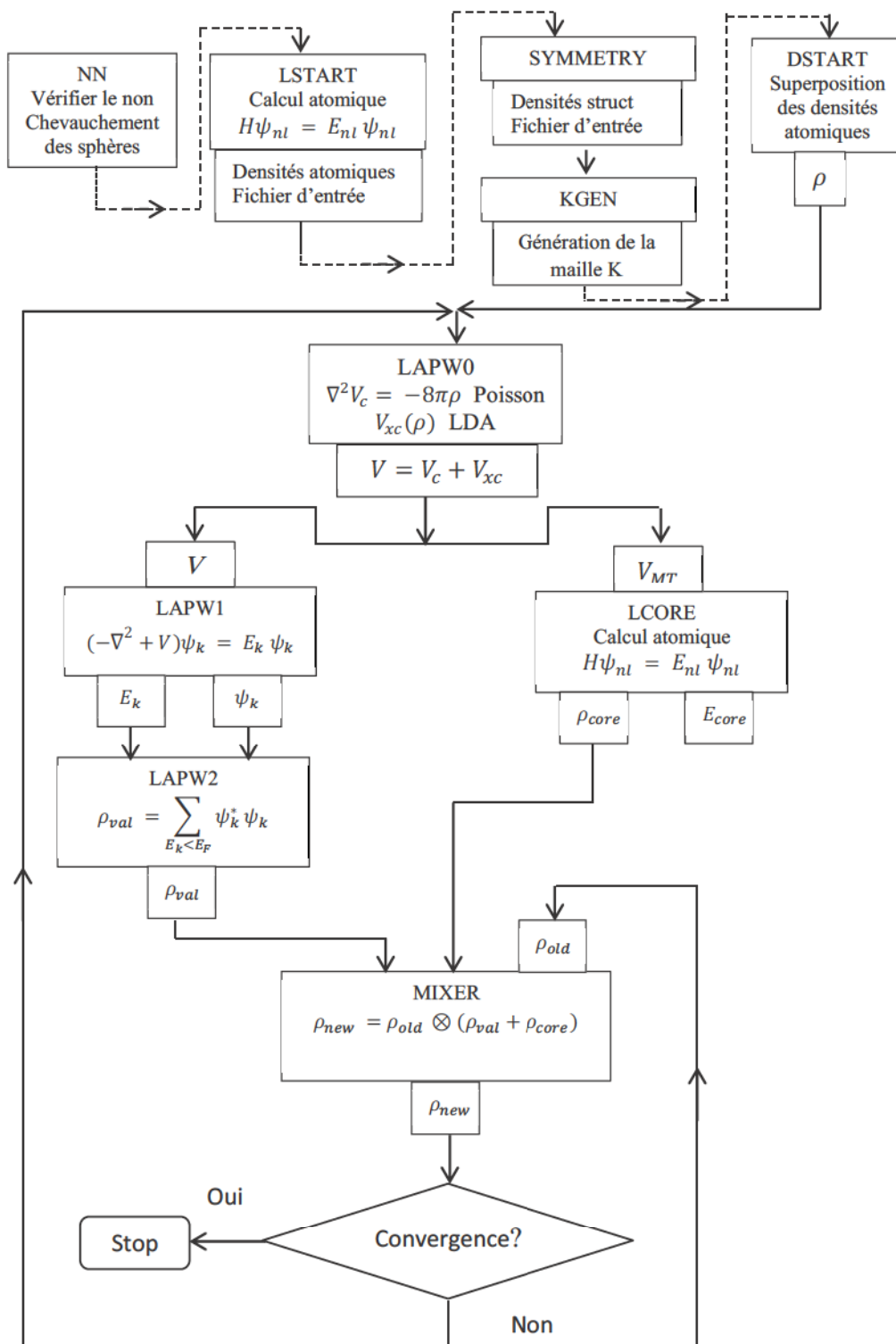


Figure II.2. Diagramme du code WIEN2k.

**II-5. Références**

- [1] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937).
- [2] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B.* **12**, 3060 (1975).
- [3] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F.* **5**, 2041 (1975).
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Hvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, *Vienna University of Technology, Austria*, 2001.
- [5] P. Blaha and K. Schwarz, *Hyperf. Interact.* **52**, 153 (1989).
- [6] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3545 (1995).
- [7] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Phys. Rev. B.* **42**, 2051 (1990).
- [8] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, *Am. Mineralogist.* **81**, 545 (1996).
- [9] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1387 (1995).

***III-1.Introduction.***

Dans la communauté des états solides, la grande majorité des calculs des propriétés électroniques et structurales sont effectuées à l'aide des équations de Kohn –Sham [1] avec l'approximation du gradient généralisé GGA [2] ou de la densité locale LDA [3] pour l'énergie d'échange-corrélation et le potentiel.

La raison principale est que ces (semi) approximations locales donnent, en de nombreux cas, des résultats qui sont assez précis pour aider à interpréter les données expérimentales ou d'avoir le pouvoir de prédire exactement ces données. Un autre avantage important des fonctionnelles semi local est qu'ils conduisent à des calculs qui ne sont pas couteux à comparer avec les méthodes sophistiqués.

Toutefois, l'application de la LDA et GGA aux solides peut également conduire, selon les propriétés du solide étudié, à des résultats qui sont en très mauvais accord avec l'expérience, comme la bande interdite des semi-conducteurs et des isolants qui est largement sous-estimée ainsi que les paramètres de maille.

Dans ce chapitre nous allons présenter et décrire la fonctionnelle Tran et Blaha modifiée de Becke et Johnson qui est conçue pour pouvoir élargir les prédictions du calcul pour la bande interdite, vers des valeurs plus proches à l'expérience. D'autre part la fonctionnelle GGA-PBEsol qui tente d'améliorer l'évaluation de l'énergie d'échange et de corrélation afin d'améliorer les paramètres et propriétés structurales.

***III-2.La fonctionnelle de Tran et Blaha modifiée de Becke et Johnson.***

Les phénomènes de corrélation non-locale, sont mal représentés dans les approximations du gradient généralisé GGA [2] et de la densité locale LDA [3], elles sont performantes pour l'étude des propriétés de l'état fondamental (l'énergie de cohésion, les fréquences des phonons ou la densité de charge des électrons de valence), mais se montrent insuffisantes pour fournir des résultats très fiables sur les états excités. Ceci est principalement dû au fait qu'elles ont des formes complexes qui ne fournissent pas la forme exacte du potentiel d'échange et de corrélation. Ces phénomènes conduisent alors à

une délocalisation électronique trop importante et il est notoire que ces approximations sous-estiment la valeur de la bande interdite des isolants et des semi-conducteurs entre 1 et 2 (eV), et qu'elle ne reproduit qu'imparfaitement leur structure de bandes réelle.

### III-2.1. Description mathématique

Une nouvelle élaboration de la densité fonctionnelle fut développée en 2009 par Tran et Blaha [4]. Cette élaboration a fourni une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson notée (TB-MBJ). Elle a affirmé incessamment son efficacité par rapport aux autres formes de calculs le plus souvent utilisés tel que LDA [1] ou PBE (la version du GGA pour les solides) [5], donnant ainsi des largeurs de bande avec une précision comparable aux approches qui conduisent à des calculs très coûteux (la GW par exemple [6]). Les auteurs proposent dans leur article une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [7], sous la forme :

$$v_{x,\sigma}^{MBJ}(r) = cv_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{III-1})$$

Où  $\rho_{\sigma}(r)$  est la densité électronique

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2 \quad (\text{III-2})$$

Et  $t_{\sigma}(r)$  La densité d'énergie cinétique

$$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \nabla \psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma} \quad (\text{III-3})$$

$v_{x,\sigma}^{BR}(r)$  est le potentiel de Becke-Roussel [1] donné par l'expression:

$$v_{x,\sigma}^{BR}(r) = \frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left( 1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)} \right) \quad (\text{III-4})$$

$x_\sigma$  dans l'équation III.4. est déterminée à partir de l'équation impliquant les termes,  $\rho_\sigma$ ,  $\nabla\rho_\sigma$ ,  $\nabla^2\rho_\sigma$ ,  $t_\sigma$  et  $b_\sigma$  est calculée à partir de

$$b_\sigma = [x_\sigma^3 e^{-x_\sigma} / (8\pi\rho_\sigma)]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{III-5})$$

Le potentiel de Becke-Roussel proposé ici est à peu près équivalent au potentiel de Slater utilisé dans Becke et Johnson car pour les atomes ils sont quasiment identiques [8].

### III-2.2. Version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson (implémentation du paramètre $c$ )

L'apparition du facteur  $c$  représente la principale modification qui se trouve dans la formule de la fonctionnelle. Si l'on mentionne que  $c=1$ , on retrouve l'origine de la fonctionnelle de Becke et Johnson [5]. Ce facteur a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de  $\frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)}$ .

La forme proposée pour  $c$  est la suivante :

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-6})$$

$V_{cell}$  est le volume de la cellule unitaire du système.  $\alpha$  et  $\beta$  sont deux paramètres libres, déterminés en fonction de des ajustements des valeurs expérimentales.

Dans l'article, la minimisation de l'erreur sur les gaps donne :

$$\alpha = -0.012 \text{ Sans unités}$$

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

L'influence de la variation de  $c$  sur les gaps électroniques est très intéressante. Pour  $c = 1$ , on retrouve la fonctionnelle de Becke et Johnson, donnant un meilleur gap que

LDA, mais toujours moins bon que le gap expérimental. Pour  $c > 1$ , les gaps augmentent de manière monotone avec  $c$ , si bien qu'on obtient de meilleur gap que pour Becke et Johnson .

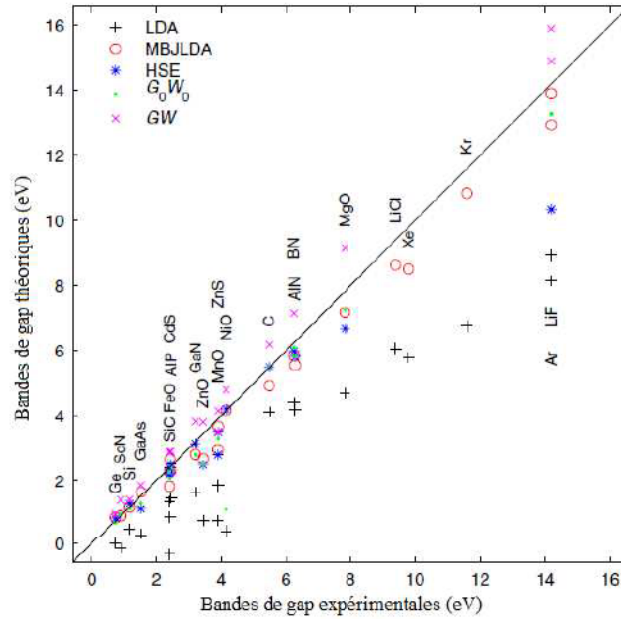
Le tableau III.1 et la figure III.1 montrent les résultats obtenus avec les potentiels de la LDA et MBJLDA du gap fondamental de 23 solides. Ils utilisent le code WIEN2K [9] qui est basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total en orbitales locales (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW+Lo) [10].

**Tableau III.1.** Gap fondamental théorique et expérimental (en eV), représentés avec les méthodes (HSE03, HSE06,  $G_0W_0$ , et GW). Les types de structure sont indiqués entre parenthèses [4].

<i>Solide.</i>	<i>LDA</i>	<i>MBJLDA.</i>	<i>HSE.</i>	<i>G0W0</i>	<i>GW.</i>	<i>Expt.</i>
Ne (A1)	11.42	22.72		19.59 <sup>e</sup>	22.1 <sup>g</sup>	21.70
Ar (A1)	8.16	13.91	10.34 <sup>a</sup>	13.28 <sup>e</sup>	14.9 <sup>g</sup>	14.20
Kr (A1)	6.76	10.83				11.6
Xe (A1)	5.78	8.52				9.8
C (A4)	4.11	4.93	5.49 <sup>b</sup>	5.50 <sup>e</sup>	6.18 <sup>g</sup>	5.48
Si (A4)	0.47	1.17	1.28 <sup>b</sup>	1.12 <sup>e</sup>	1.41 <sup>g</sup>	1.17
Ge (A4)	0.00	0.85	0.83 <sup>b</sup>	0.66 <sup>f</sup>	0.95 <sup>g</sup>	0.74
LiF(B1)	8.94	12.94		13.27 <sup>e</sup>	15.9 <sup>g</sup>	14.20
LiCl(B1)	6.06	8.64				9.4
MgO (B1)	4.70	7.17	6.67 <sup>b</sup>	7.25 <sup>e</sup>	9.16 <sup>g</sup>	7.83
ScN (B1)	-0.14	0.90		0.95 <sup>f</sup>	1.4 <sup>h</sup>	0.9
MnO (B1)	0.76	2.95	2.8 <sup>c</sup>		3.5 <sup>i</sup>	3.94
FeO (B1)	-0.35	1.82	2.2 <sup>c</sup>			2.4
NiO (B1)	0.42	4.16	4.2 <sup>c</sup>	1.1 <sup>f</sup>	4.8 <sup>i</sup>	4.0, 4.3
SiC (B3)	1.35	2.28	2.40 <sup>b</sup>	2.27 <sup>e</sup>	2.88 <sup>g</sup>	2.40
BN (B3)	4.39	5.85	5.99 <sup>b</sup>	6.10 <sup>e</sup>	7.14 <sup>g</sup>	6.25
GaN (B3)	1.63	2.81	3.14 <sup>b</sup>	2.80 <sup>e</sup>	3.82 <sup>g</sup>	3.20
GaAs(B3)	0.30	1.64	1.12 <sup>b</sup>	1.30 <sup>e</sup>	1.85 <sup>g</sup>	1.52
AlP (B3)	1.46	2.32	2.51 <sup>b</sup>	2.44 <sup>e</sup>	2.90 <sup>g</sup>	2.45
ZnS (B3)	1.84	3.66	3.49 <sup>b</sup>	3.29 <sup>e</sup>	4.15 <sup>g</sup>	3.91
CdS (B3)	0.86	2.66	2.25 <sup>b</sup>	2.06 <sup>e</sup>	2.87 <sup>g</sup>	2.42
AlN (B4)	4.17	5.55	5.81 <sup>b</sup>	5.83 <sup>f</sup>		6.28
ZnO (B4)	0.75	2.68	2.49 <sup>d</sup>	2.51 <sup>f</sup>	3.8 <sup>g</sup>	3.44

<sup>a</sup> Reference [13]. <sup>b</sup> Reference [11]. <sup>c</sup> Reference [22]. <sup>d</sup> Reference [23]. <sup>e</sup> Reference [17]. <sup>f</sup> Reference [15].  
<sup>g</sup> Reference [18]. <sup>h</sup> Reference [16]. <sup>i</sup> Reference [14].

A titre comparatif, des données expérimentales sont illustrés pour les références [11-14,18-22], la HSE (HSE03 ou HSE06) pour [11,13,22,23], GW donné pour les électrons auto-cohérent [14,16,18] , et les références [15,17] pour les électrons non auto-cohérent ( $G_0W_0$ ).



**Figure III.1.** Gap théorique en (eV) en fonction du gap expérimental pour plusieurs potentiels (LDA, MBJLDA, HSE,  $G_0W_0$ , et GW) de 23 solides[4].

Des valeurs de  $c$  de fonctionnement optimal sont trouvées. Pour les solides avec de petits gaps (Ge par exemple), cette valeur est comprise entre 1.1 et 1.3, pour les solides avec de grands gaps (LiF par exemple), cette valeur est comprise entre 1.4 et 1.7 [4].

### III-2.3. Version améliorée de la fonctionnelle de Becke et Johnson (implémentation du paramètre $e$ )

Le potentiel de Becke et Johnson modifié TB-MBJ [3,24-25] a montré que, pour les calculs de la bande interdite, il est aussi précis que la méthode hybride et la GW beaucoup plus couteuse.

La force du potentiel d'échange TB-MBJ est que, en tant que potentiel multiplicatif, on

peut prévoir des bandes interdites des semi-conducteurs et les isolants avec une meilleure précision que tout autre potentiel multiplicative et ce, à un coût de calcul régulier de l'ordre de la GGA.

La TB-MBJ a déjà été utilisée dans de nombreux travaux [26-40] et sa performance a été analysée en détail très précis [24]. Cette analyse a montré que, bien que dans de nombreux cas, sa performance a été très bonne, mais il y'a aussi des cas où elle fournit des résultats moins satisfaisants (par exemple, pour les métaux itinérants ou Cu<sub>2</sub>O).

Pour cette raison David K. et al. [41] présentent certaines tentatives d'amélioration sur la TB-MBJ. Tout d'abord, ils utilisent un plus grand ensemble de tests sur des solides pour optimiser les paramètres de l'équation. III-6 et également une deuxième série dont les solides ont été limités à des semi-conducteurs à fiables gap.

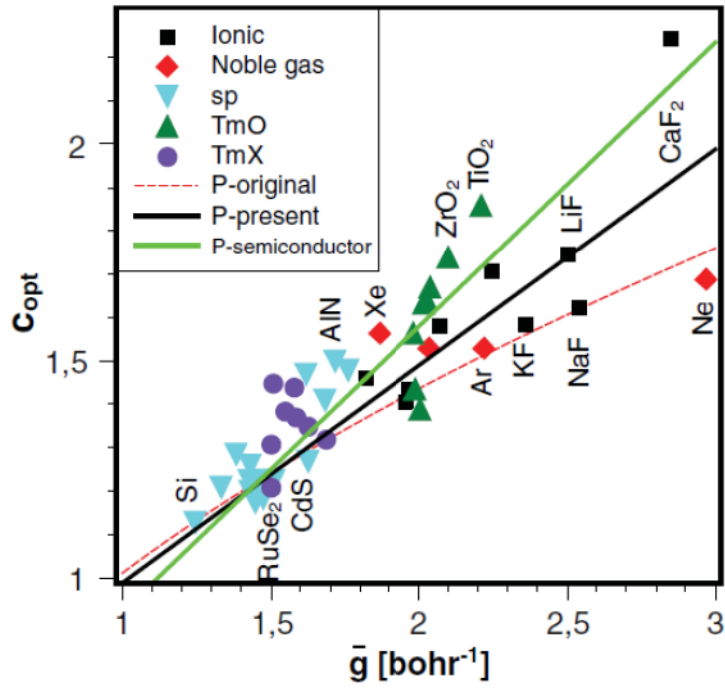
L'équation III-6 peut s'écrire pour le paramètre  $c$  sous la forme :

$$c = \alpha + \beta \sqrt{\bar{g}} \quad (\text{III-7})$$

Où

$$\bar{g} = \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \quad (\text{III-8})$$

La deuxième tentative est de déterminer  $c$  non pas par  $\bar{g}$  mais par une autre quantité. La figure III.2, montre les valeurs optimales de  $c$  ( $c_{opt}$ ) dans l'équation. (1) en fonction de  $\bar{g}$ , ce qui conduit à des bandes interdites expérimentales ainsi que la valeur correspondante de  $\bar{g}$  [équation (III-6)] pour plusieurs catégories de solide. Nous rappelons que les valeurs plus petites que  $c_{opt}$  conduisent à des écarts plus petits, et que les plus grandes conduisent à des écarts plus importants. Nous pouvons voir une relation linéaire assez claire entre  $c_{opt}$  et  $\bar{g}$  (solides avec une grand  $g$  exigent également une grande  $c_{opt}$ ).



**Figure III.2.** Paramètre  $c_{opt}$  optimisé en fonction de la moyenne  $\bar{g}$  utilisant différent paramétrage de  $c$  pour cinq types de solide [41].

Ceci conduit à donner un nouveau paramétrage pour l'équation III-7 avec un facteur  $e$  définit par :

$$c = \alpha + \beta \bar{g}^e \tag{III-9}$$

Il a été observé que seule la modification de la valeur de l'exposant  $e$  de (0,2 à 1,5) affecte la qualité des fits, et donc, par souci de simplification, l'exposant est fixé a  $e = 1$ .

**Tableau III.2.** Gaps fondamentaux (en eV), calculés avec le potentiel MBJ, utilisant différents paramétrages pour  $c$  (voir tableau III.3). La seconde colonne indique le type de solides (TmO=transition-metal oxide, TmX = other transition-metal compounds [41]).

Solide	Type	<i>P</i> -original	<i>P</i> -présent	<i>P</i> -semi-conducteur	Exp.
NaF	Ionique	11.62	14.03	26	11.7 <sup>a</sup>
KF	Ionique	10.64	12.13	14.13	10.9 <sup>a</sup>
NaCl	Ionique	8.44	9.01	10.61	8.6 <sup>a</sup>
KCl	Ionique	8.64	9.29	11.05	8.5 <sup>a</sup>
CaF <sub>2</sub>	Ionique	10.43	10.86	11.34	11.8 <sup>b</sup>
LiF	Ionique	12.94	14.16	17.65	14.2 <sup>c</sup>
LiCl	Ionique	8.64	8.83	9.35	9.4 <sup>c</sup>
MgO	Ionique	7.17	7.47	8.15	7.83 <sup>c</sup>
SiO <sub>2</sub>	Ionique	8.89	9.41	10.64	10.3 <sup>d</sup>
Ar	Gaz noble	13.91	15.51	20.81	14.2 <sup>c</sup>
Kr	Gaz noble	10.62	11.23	12.93	11.6 <sup>c</sup>
Xe	Gaz noble	8.10	8.26	8.74	9.8 <sup>c</sup>
C	sp	4.93	4.94	5.00	5.48 <sup>c</sup>
Si	sp	1.17	1.10	1.00	1.17 <sup>c</sup>
Ge	sp	0.76	0.74	0.74	0.74 <sup>c</sup>
SiC	sp	2.28	2.26	2.25	2.4 <sup>c</sup>
BN	sp	5.85	5.89	6.04	6.25 <sup>c</sup>
GaN	sp	2.81	2.87	3.00	3.2 <sup>c</sup>
GaAs	sp	1.54	1.52	1.56	1.52 <sup>c</sup>
CdS	sp	2.66	2.71	2.90	2.55 <sup>c</sup>
AlN	sp	5.55	5.58	5.70	6.13 <sup>c</sup>
AlP	sp	2.32	2.27	2.21	2.45 <sup>c</sup>
InP	sp	1.60	1.57	1.59	1.42 <sup>f</sup>
InAs	sp	0.59	0.57	0.60	0.42 <sup>f</sup>
InSb	sp	0.27	0.24	0.24	0.24 <sup>f</sup>
GaSb	sp	0.74	0.70	0.70	0.81 <sup>f</sup>
AlAs	sp	2.05	2.01	1.98	2.32 <sup>g</sup>
CdTe	sp	1.55	1.54	1.60	1.475 <sup>h</sup>

ZnO	TmO	2.71	2.89	3.26	3.44 <sup>c</sup>
HfO2	TmO	5.83	6.13	6.65	5.7 <sup>i</sup>
SrTiO <sub>3</sub>	TmO	2.70	2.81	3.04	3.25 <sup>j</sup>
TiO2	TmO	2.57	2.69	2.91	3.3 <sup>k</sup>
ZrO2	TmO	4.73	4.86	5.14	5.5 <sup>i</sup>
NiO	TmO	4.25	4.66	5.06	4.3 <sup>c</sup>
MnO	TmO	2.98	3.18	3.62	3.9 <sup>c</sup>
FeO	TmO	1.83	2.02	2.40	2.4 <sup>c</sup>
ZnS	TmX	3.66	3.71	3.86	3.91 <sup>c</sup>
RuS <sub>2</sub>	TmX	1.28	1.27	1.28	1.38 <sup>l</sup>
RuSe <sub>2</sub>	TmX	0.80	0.79	0.81	0.76 <sup>m</sup>
ScN	TmX	0.90	0.94	1.07	0.9 <sup>c</sup>
ZrS <sub>2</sub>	TmX	1.26	1.25	1.28	1.69 <sup>n</sup>
HfS <sub>2</sub>	TmX	1.64	1.65	1.71	1.94 <sup>n</sup>
HfSe <sub>2</sub>	TmX	0.82	0.82	0.85	1.14 <sup>n</sup>
MoS <sub>2</sub>	TmX	1.07	1.07	1.07	1.29 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Reference [42]. <sup>b</sup> Reference [43]. <sup>c</sup> Reference [4]. <sup>d</sup> Reference [25]. <sup>e</sup> Reference [11]. <sup>f</sup> Reference [33].  
<sup>g</sup> Reference [44]. <sup>h</sup> Reference [27]. <sup>i</sup> Reference [45]. <sup>j</sup> Reference [46]. <sup>k</sup> Reference [47]. <sup>l</sup> Reference [48].  
<sup>m</sup> Reference [49]. <sup>n</sup> Reference [40].

Les paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  dans l'équation. III.9 ont été déterminés par minimisation de l'erreur relative moyenne absolue (MARE) d'une sélection de matières solides énumérées dans le tableau III.2. En premier lieu, tous les solides ont été utilisés pour optimiser ces paramètres et sont présentés dans le tableau III.3.

**Tableau III.3.** Résumé des différents paramétrages de  $c$  (voir eq. III.9) [41].

Paramétrage	$\alpha$	$\beta$	$e$
<i>P-original</i>	-0.012	1.023	0.5
<i>P-présent</i>	0.488	0.500	1
<i>P-semi-conducteur</i>	0.267	0.656	1

En résumé, le potentiel *TB-MBJ* nous permet de faire un choix judicieux des paramétrages du paramètre  $c$  afin d'obtenir des bon résultats pour le gap électronique suivant les différents types des matériaux étudiés.

### III-3.La fonctionnelle d'échange et de corrélation PBEsol.

Aujourd'hui, les calculs les plus couramment utilisés sont de la Version (PBE) Perdew Burke Ernzerhof à l'état solide de l'approximation du gradient généralisé GGA [5]. Utilisant à la fois la densité et son gradient en chaque point de l'espace, cette approximation représentée un point de succès pour le développement de la fonctionnelle non empirique il y'a 11 ans, mais a pris beaucoup de limitations depuis.

Une nouvelle fonctionnelle, nommée PBEsol de Perdew, et al. [51] est présentée, destinée à l'état solide et surface des systèmes. Elle est basée sur un développement du gradient de l'énergie d'échange et le fit final de l'énergie de l'échange-corrélation de surface jellium.

#### III-3.1.Fonctionnelle GGA PBE

La fonctionnelle d'échange GGA s'écrit comme le produit de l'énergie d'échange par électron, le plus souvent dans l'approximation LSDA [52] (L'approximation LDA traitée en tant que spin-DFT) et d'un facteur  $\mathcal{F}_x$  dépendant du gradient réduit  $s$  de la densité :

$$E_x^{GGA}[\rho] = \int_r \rho(r) \epsilon_x[\rho] \mathcal{F}_x(s) dr \quad \text{(III-10)}$$

$\epsilon_x[\rho]$  est l'énergie d'échange par électron et  $s$  est le gradient réduit et s'exprime par :

$$s[\rho] = \frac{|\nabla_r \rho(r)|}{2k_F(r)\rho(r)} \quad \text{(III-11)}$$

$\rho$  est le densité électronique et  $k_F$  est le vecteur d'onde de Fermi :

$$k_F(r) = [3\pi^2 \rho(r)]^{\frac{1}{3}} \quad \text{(III-12)}$$

Un exemple simple du facteur correctif  $\mathcal{F}_x(s)$  est celui proposé par Perdew, Burke et Ernzerhof [53]. En effet, ils utilisent pour  $\mathcal{F}_x$ , une forme mathématique [54] en adéquation avec les conditions aux limites du gaz d'électron :

$$\mathcal{F}_x^{PBE}[s] = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu}{k}s^2} \quad \text{III-13}$$

$\mu$  se déduit grâce à la limite correcte du gaz uniforme d'électrons dans l'approximation locale [55, 56] :

$$\mathcal{F}_x^{PBE}[s] = 1 + \mu s^2 + \underset{s \rightarrow 0}{0}(s^2) \quad \text{(III-14)}$$

Dans ces conditions  $\mu$  s'écrit  $\mu = \mu_{PBE} = 0,220$

$k = k_{PBE} = 0,804$  se déduit de la limite asymptotique (correcte) imposée par Lieb et Oxford [57],

**III-3.2 Fonctionnelle GGA PBESol**

Perdew et al. [51] notent que pour atteindre des énergies d'échange atomiques précises (indispensable à la dissociation des énergies dans les molécules et des énergies cohérentes dans les solides), tout GGA doit fortement diminuer le développement du gradient pour les densités variables lentement, ce qui est valable pour les matières solides et de leurs surfaces [58].

Une approche pragmatique des paramètres de maille est donc d'utiliser une fonctionnelle modifiée en particulier pour les matières solides qui, contrairement aux suggestions précédentes, recouvre le développement du gradient d'échange sur un large intervalle de gradients de densité.

La restauration du développement du gradient d'échange nécessite une modification complémentaire pour la corrélation. En tant qu'alternative, la fonctionnel PBESol maintient la forme de PBE, modifie le paramètre  $\mu$  pour l'échange et le paramètre  $\beta$  en corrélation de manière à conserver de nombreuses conditions exactes satisfaites par la PBE, en plus de la récupération du développement du gradient d'échange pour une large gamme de gradients de densité [58]. Le facteur  $\mu$  est réduit à la valeur  $\mu_{GE} = \frac{10}{81} = 0.123457$  appropriée pour du développement du gradient [59] du second ordre pour l'échange [60] dans le gaz d'électrons faiblement inhomogène.

La fonctionnelle de corrélation GGA qui récupère la limite uniforme du gaz s'écrit

$$E_c^{GGA}[\rho] = \int_r \rho^2(r) \{ \epsilon_c[\rho(r)] + \beta t^2(sr) + \dots \} dr \quad \text{(III-15)}$$

Où  $\beta$  est un coefficient et  $t$  est le gradient réduit de la densité de corrélation appropriée (fixé par le vecteur d'onde écranté de Thomas-Fermi) et définit par:

$$t = \frac{|\nabla\rho|}{2k_{TF}\rho} \quad \text{(III-16)}$$

Et

$$k_{TF} = \sqrt{4k_F/\pi} \quad \text{(III-17)}$$

Une satisfaction exacte des études de Perdew et al. [51] donnerait  $\beta = 0,0375$  mais une valeur de compromis satisfiera d'autres contraintes, plus pertinentes pour les applications l'état solide.

Les performances de la PBEsol ont été étudiées dans plusieurs travaux récents. Ropo et coll. [61] a comparé les performances de la PBEsol, [51] avec plusieurs approximations tel que la PBE [53], AM05, [62] et la LAG [63] pour 29 systèmes métalliques et cela a néanmoins confirmé la bonne performance de ces approches.

Le tableau III.4 illustre les symboles de structure. Les paramètres de maille d'équilibre en Å de 24 solides calculés avec BAND / LCAO du SJEOS [64.65]. Les symboles sont utilisés pour la structure de la manière suivante : A1 :fcc ; A2 :bcc ; A4 :diamant ; B1 :rock salt ; B3 :zinc blende. Les valeurs expérimentales des paramètres d'équilibre à basse température (5-50 K) sont de la référence [66] pour (Li , Sr) , [67] pour [Na , K, Rb , Cs et Ba), [68] pour (Ca , Al , Cu , Rh, Pd et Ag ) et [69] pour (NaCl). Le reste est basé sur des valeurs de température ambiante de Réf. [70] pour (C , Si, SiC, Ge , GaAs, NaF , LiF , et MgO) et [67] pour (LiCl) , Corrigées à la limite  $T = 0$  en utilisant la dilatation thermique de [68] . Une estimation de dilatation thermique des effets anharmoniques point zéro (ZPAE) est soustraite des valeurs expérimentales. Les meilleures valeurs théoriques sont en gras. Des valeurs du code AM05 du VASP pour les solides (K, Ge, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba et Pb). Pour les autres solides, les valeurs de l'AM05 sont prises de la référence [71].

**Tableau III.4.** Paramètres de maille d'équilibre donnés en Å pour plusieurs approximations (LDA, PBEsol, AM05, PBE, TPSS), comparés avec des résultats expérimentaux [64].

<i>Solid</i>	<i>Str.</i>	<i>LDA</i>	<i>PBEsol</i>	<i>AM05</i>	<i>PBE</i>	<i>TPSS</i>	<i>Expt.- ZPAE</i>	<i>ZPAE</i>
Li	A2	3.363	3.428	<b>3.455</b>	3.429	<b>3.445</b>	<b>3.449</b>	0.028
Na	A2	4.054	4.167	<b>4.212</b>	4.203	4.240	<b>4.210</b>	0.015
K	A2	5.046	<b>5.210</b>	5.297	5.284	5.360	<b>5.212</b>	0.013
Rb	A2	5.373	<b>5.561</b>	5.670	5.667	5.736	<b>5.576</b>	0.009
Cs	A2	5.751	<b>5.991</b>	6.182	6.207	6.241	<b>6.039</b>	0.006
Ca	A1	5.328	5.446	5.474	<b>5.521</b>	<b>5.524</b>	<b>5.553</b>	0.011
Sr	A1	5.782	5.901	5.966	<b>6.004</b>	5.988	<b>6.045</b>	0.008
Ba	A2	4.747	4.866	4.957	<b>5.022</b>	<b>4.973</b>	<b>4.995</b>	0.005
Al	A1	3.985	<b>4.013</b>	4.004	4.037	<b>4.009</b>	<b>4.020</b>	0.012
Pb	A1	4.874	<b>4.926</b>	4.939	5.035	4.984	<b>4.902</b>	0.003
Cu	A1	3.517	3.562	3.565	3.628	<b>3.575</b>	<b>3.595</b>	0.007
Rh	A1	3.755	<b>3.780</b>	3.773	3.829	<b>3.803</b>	<b>3.793</b>	0.005
Pd	A1	3.836	<b>3.876</b>	<b>3.872</b>	3.942	3.903	<b>3.875</b>	0.004
Ag	A1	4.010	<b>4.053</b>	<b>4.054</b>	4.147	4.086	<b>4.056</b>	0.005
C	A4	<b>3.532</b>	<b>3.553</b>	<b>3.551</b>	3.569	3.568	<b>3.543</b>	0.023
Si	A4	<b>5.403</b>	5.431	5.431	5.466	5.451	<b>5.416</b>	0.014
SiC	B3	<b>4.329</b>	4.356	4.350	4.377	4.366	<b>4.342</b>	0.018
Ge	A4	<b>5.623</b>	5.675	5.678	5.759	5.721	<b>5.640</b>	0.012
GaAs	B3	<b>5.605</b>	<b>5.661</b>	<b>5.672</b>	5.746	5.713	<b>5.638</b>	0.010
NaCl	B1	5.465	<b>5.602</b>	5.686	5.700	5.703	<b>5.565</b>	0.029
NaF	B1	<b>4.502</b>	4.629	4.686	4.705	4.705	<b>4.579</b>	0.030
LiCl	B1	4.968	<b>5.058</b>	5.119	5.142	5.094	<b>5.056</b>	0.032
LiF	B1	<b>3.913</b>	<b>4.003</b>	4.039	4.062	4.027	<b>3.964</b>	0.046
MgO	B1	<b>4.168</b>	<b>4.223</b>	4.232	4.255	4.237	<b>4.184</b>	0.019

**III-4. Conclusion**

Nous avons présenté les performances des fonctionnelles de la densité récentes pour l'énergie d'échange-corrélation des matériaux. Les fonctionnelles décrites sont d'une part la Perdew Burke Ernzerhof à l'état solide de l'approximation du gradient généralisé GGA PBEsol. Cette fonctionnelle (PBEsol) maintient la forme de la PBE, modifie le paramètre  $\mu$  pour l'échange et le paramètre  $\beta$  en corrélation de manière à conserver de nombreuses conditions exactes satisfaites par la PBE. Les résultats présentés dans ce chapitre nous ont permis de constater que la densité de cette fonctionnelle pour les matières solides atteint une grande précision pour les paramètres de maille ainsi que pour le module de compression.

D'autre part la fonctionnelle de Tran et Blaha notée (TB-MBJ) qui est une version modifiée et améliorée de la fonctionnelle de Becke et Johnson, a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés. Les paramètres induits dans le potentiel d'échange permettent d'atteindre des largeurs de bande avec une précision comparable aux approches à des méthodes qui conduisent à des calculs très coûteux (comme la GW par exemple).

Cela justifiera notre choix pour ces fonctionnelles, combinées pour obtenir des résultats le plus meilleur que possible.

**III-5. Références**

- [1] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [2] J.P. Perdew, S. Kurth, J. Zupan, and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2544 (1999).
- [3] J.P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B.* **45**, 13244 (1992).
- [4] F. Tran and P. Blaha, *Phys Rev. Lett* **102**, 226401 (2009).
- [5] J. P. Perdew and K. Burke, *Int. J. Quantum Chem.* **57**. 309 (1996).
- [6] M. Shishkin, M. Marsman, and G. Kresse, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 246403 (2007).
- [7] A. D. Becke and E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **124**, 221101 (2006).
- [8] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
- [10] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2K: An Augmented Plane Wave and Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, edited by K. Schwarz, *Vienna University of Technology, Austria*, 2001, 385 (1951).
- [10] G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, and L. Nordström, *Phys. Rev. B.* **64**, 195134 (2001).
- [11] J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria, and R. L. Martin, *J. Chem. Phys.* **123**, 174101 (2005).
- [12] R. J. Magyar, A. Fleszar, and E. K. U. Gross, *Phys. Rev. B* **69**. 045111 (2004).
- [13] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. C. Gerber, and J. G. Angyan, *J. Chem. Phys.* **124**, 154709 (2006); **125**, 249901 (2006).
- [14] S.V. Faleev, M. van Schilfgaarde, and T. Kotani, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 126406 (2004).
- [15] M. van Schilfgaarde, T. Kotani, and S.V. Faleev, *Phys. Rev. B.* **74**; 245125 (2006).
- [16] A. N. Chantis, M. van Schilfgaarde, and T. Kotani, *Phys. Rev. B.* **76**. 165126 (2007).
- [17] M. Shishkin and G. Kresse, *Phys. Rev. B.* **75**, 235102 (2007).
- [18] M. Shishkin, M. Marsman, and G. Kresse, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 246403 (2007).
- [29] M. Rohlfiing and S. G. Louie, *Phys. Rev. B.* **62**, 4927 (2000).
- [20] S. Hufner, J. Osterwalder, T. Riesterer, and F. Hulliger, *Solid State Commun.* **52**, 793 (1984).
- [21] G. A. Sawatzky and J.W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2339 (1984).

- 
- [22] M. Marsman, J. Paier, A. Stroppa, and G. Kresse, *J. Phys. Condens. Matter.* **20**, 064201 (2008).
- [23] F. Oba, A. Togo, I. Tanaka, J. Paier, and G. Kresse, *Phys. Rev. B* **77**, 245202 (2008).
- [24] D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, *Phys. Rev. B.* **83**, 195134 (2011).
- [25] M. A. L. Marques, J. Vidal, M. J. T. Oliveira, L. Reining, and S. Botti, *Phys. Rev. B* **83**, 035119 (2011).
- [26] W. Al-Sawai, H. Lin, R. S. Markiewicz, L. A. Wray, Y. Xia, S.-Y. Xu, M. Z. Hasan, and A. Bansil, *Phys. Rev. B* **82**, 125208 (2010).
- [27] W. Feng, D. Xiao, Y. Zhang, and Y. Yao, *Phys. Rev. B* **82**, 235121 (2010).
- [28] W. Feng, D. Xiao, J. Ding, and Y. Yao, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 016402 (2011).
- [29] S.-D. Guo and B.-G. Liu, *Europhys. Lett.* **93**, 47006 (2011).
- [30] D. J. Singh, *Phys. Rev. B.* **82**, 155145 (2010).
- [31] D. J. Singh, S. S. A. Seo, and H. N. Lee, *Phys. Rev. B.* **82**, 180103(R) (2010).
- [32] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **82**, 205102 (2010).
- [33] Y.-S. Kim, M. Marsman, G. Kresse, F. Tran, and P. Blaha, *Phys. Rev. B.* **82**, 205212 (2010).
- [34] A. F. Lima, S. A. S. Farias, and M. V. Lalic, *J. Appl. Phys.* **110**, 083705 (2011).
- [35] S.-D. Guo and B.-G. Liu, *J. Appl. Phys.* **110**, 073525 (2011).
- [36] P. V. Smith, M. Hermanowicz, G. A. Shah, and M. W. Radny, *Comput. Mater. Sci.* **52**, 37 (2012).
- [37] H. Dixit, N. Tandon, S. Cottenier, R. Saniz, D. Lamoen, B. Partoens, V. Van Speybroeck, and M. Waroquier, *New J. Phys.* **13**, 063002(2011).
- [38] M. C'esar, Y. Ke, W. Ji, H. Guo, and Z. Mi, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 202107 (2011).
- [39] N. Yedukondalu, K. R. Babu, C. Bheemalingam, D. J. Singh, G. Vaitheeswaran, and V. Kanchana, *Phys. Rev. B.* **83**, 165117 (2011).
- [40] A. Ghafari, A. Boochani, C. Janowitz, and R. Manzke, *Phys. Rev. B.* **84**, 125205 (2011).
- [41] David Koller, Fabien Tran, and Peter Blaha, *Phys. Rev. B* **85**, 155109 (2012).
-

- [42] S. C. Erwin and C. C. Lin, *J. Phys. C.* **21**, 4285 (1988).
- [43] L. X. Benedict and E. L. Shirley, *Phys. Rev. B.* **59**, 5441 (1999).
- [44] M. Kuisma, J. Ojanen, J. Enkovaara, and T. T. Rantala, *Phys. Rev. B.* **82**, 115106 (2010).
- [45] E. Bersch, S. Rangan, R. A. Bartynski, E. Garfunkel, and E. Vescovo, *Phys. Rev. B.* **78**, 085114 (2008).
- [46] K. van Benthem, C. Elsässer, and R. H. French, *J. Appl. Phys.* **90**, 6156 (2001).
- [47] Y. Tezuka, S. Shin, T. Ishii, T. Ejima, S. Suzuki, and S. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 347 (1994).
- [48] Y.-S. Huang and S.-S. Lin, *Mater. Res. Bull.* **23**, 277 (1988).
- [49] H. P. Vaterlaus, R. Bichsel, F. Levy, and H. Berger, *J. Phys. C.* **18**, 6063 (1985).
- [50] H. Jiang, *J. Chem. Phys.* **134**, 204705 (2011).
- [51] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406 (2008).
- [52] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, 864 (1964); W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, 1133 (1965).
- [53] J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof. *Physical Review Letters*, **77**, 3865 (1996).
- [54] A. D. Becke *The Journal of Chemical Physics*, **84**, 4524 (1986).
- [55] C. Bowen, G. Sugiyama et B. J. Alder. *Physical Review B.* **50**, 14838 (1994).
- [56] S. Moroni, D. M. Ceperley et G. Senatore. *Physical Review Letters.* **75**, 689 (1995).
- [57] E. H. Lieb et S. *International Journal of Quantum Chemistry.* **19**, 439 (1981).
- [58] J. P. Perdew, L. A. Constantin, E. Sagvolden, and K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 223002 (2006).
- [59] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 039902 (2009).
- [60] P. R. Antoniewicz and L. Kleinman, *Phys. Rev. B.* **31**, 6779 (1985).
- [61] M. Ropo, K. Kokko, and L. Vitos, *Phys. Rev. B.* **77**, 195445 (2008).
- [62] R. Armiento and A. E. Mattsson, *Phys. Rev. B.* **72**, 085108 (2005).

- [63] L. Vitos, B. Johansson, J. Kollár, and H. L. Skriver, *Phys. Rev. B.* **62**, 10046 (2000).
- [64] Gábor. Csonka, John P. Perdew, Adrienn Ruzsinszky, Pier H. T. Philipsen, Sébastien Lebègue, Joachim Paier, Oleg A. Vydrov, and János G. Ángyán *Phys. Rev. B.* **79**, 155107 (2009).
- [65] A. B. Alchagirov, J. P. Perdew, J. C. Boettger, R. C. Albers, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B.* **63**, 224115 (2001).
- [66] D. A. Young, Phase Diagrams of the Elements-University of California Press, *Berkeley*, (1991).
- [67] R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures-Wiley, *New York, London*, (1963).
- [68] Y. S. Touloukian, R. K. Kirby, R. E. Taylor, and P. D. Desai, Thermal Expansion-Metallic Elements and Alloys-IFI/Plenum, New York, (2002), Vol. **12**: Thermophysical Properties of Matter; Y. S. Touloukian, R. K. Kirby, R. E. Taylor, and T. Y. R. Lee, Thermal Expansion-Nonmetallic Solids-IFI/Plenum, New York, (2002), Vol. **13**: Thermophysical Properties of Matter.
- [69] K. Wang and R. R. Reeber, *Phys. Chem. Miner.* **23**, 354 (1996).
- [70] Landolt-Börnstein, New Series, Group III, edited by K.-H. Hellwege-Springer, *Berlin*. Vols. **7a**, **17a**, **22a**, (1966).
- [71] A. E. Mattsson, R. Armiento, J. Paier, G. Kresse, J. M. Wills, and T. R. Mattsson, *J. Chem. Phys.* **128**, 084714 (2008).

***IV-1.Introduction.***

La pérovskite minérale a été découverte dans les montagnes de l'Oural en Russie, par Gustav Rose, en 1839, et a reçu ce nom en hommage au minéralogiste russe Lev Aleksevich von Perovski. Bien que le nom de pérovskite a été utilisé à l'origine pour décrire le titanate de calcium ( $\text{CaTiO}_3$ ), il est communément employé actuellement, pour désigner un groupe particulier des oxydes avec une formule générale  $\text{ABO}_3$  et les structures cristallines similaires. Par rapport à d'autres familles d'oxydes, les composés liés aux pérovskites peuvent être synthétisés avec une grande variété de combinaisons d'éléments chimiques, car la structure est très tolérante à la formation de vacante. La maille prototype contient une seule molécule  $\text{ABO}_3$  avec :

- A, un cation de grand rayon ionique (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K,..) avec douze anions d'oxygène comme proches voisins (coordinance égal à 12).
- B, un cation de rayon ionique plus faible (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...), de valence plus grande entourée par six anions d'oxygène comme proches voisins (coordinance 6).
- O est l'ion d'oxygène, possédant dans cette structure six proches voisins (4 cations du type A et 2 du type B).

Les oxydes de structure pérovskite  $\text{ABO}_3$  portent ainsi un intérêt considérable, depuis longtemps, qui résulte de la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. En raison de la combinaison de différents ions, les matériaux pérovskites peuvent présenter des isolants, des semi-conducteurs et des conducteurs ioniques, qui sont utiles pour les applications technologiques dans des dispositifs de détection, des capteurs ou même des composants électroniques suivant de la nature chimique et électronique des atomes A et B.

La connaissance, l'étude et l'exploration des propriétés des oxydes de type pérovskite [1] attirent ainsi les chercheurs, et reste actuellement un domaine important dans la science des matériaux aussi bien pour les études fondamentales, que pour l'exploitation dans les

applications technologiques des capteurs, des convertisseurs, et des systèmes de mémorisation des données.

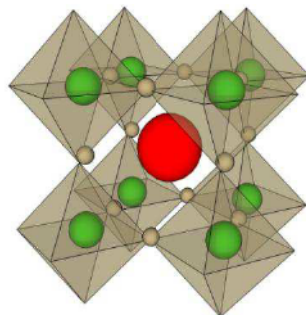
Une structure pérovskite  $ABO_3$  idéale avec le groupe spatial  $Pm-3m$  est représentée par une maille idéale cubique. Les sites correspondants aux gros cations A sont situés aux sommets de la maille et associés aux cations B plus petits centrés au milieu de la cavité, qui est formée par huit octaèdres d'oxygènes centrés dans chaque face du cube (figure IV-1).

Où :

- les atomes A occupent les sommets des cubes.
- les atomes B occupent les centres des cubes,
- les atomes d'oxygène O occupent les faces des cubes.

La majorité des éléments du tableau périodique des matériaux peuvent prendre place au sein de cette structure.

Comparés à d'autres familles d'oxydes tels que pyrochlore les composés pérovskites liés peuvent être synthétisés avec une très grande variété de combinaisons d'éléments chimiques en raison des distorsions de la structure cubique idéale, qui fournissent une plus grande souplesse pour incorporer les cations de tailles différentes.



**Figure IV.1.** Structure pérovskite  $ABO_3$

Pour garantir la stabilité de cette structure pour une large gamme de rayons ioniques, certaines conditions sont nécessaires, imposant une manière intuitive par des

considérations stériques. En effet, la taille du cation B doit être considérable afin d'arriver à former des octaèdres avec les oxygènes et caractériser ainsi le squelette de la structure. La taille de l'élément A devient alors un facteur important, car les distorsions qu'elle entraîne au sein du squelette formé par les oxygènes peuvent provoquer un changement de groupe d'espace de la structure. Le facteur de tolérance Goldschmidt qui impose la condition de stabilité [2], est déterminé en tenant compte des rayons ioniques des éléments A, B et O, et peut être écrit par la relation suivante

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (\text{IV-1})$$

$r_A$ ,  $r_B$  et  $r_O$  correspondent aux rayons ioniques des éléments des sites A, B et de l'oxygène, cette relation n'étant valable que si la stœchiométrie en oxygène est respectée. La structure pérovskite idéalement emballée est considérée comme une cubique simple, présentant un facteur de tolérance  $t = 1$  qui exprime l'équilibre entre les longueurs des liaisons A-O et B-O. Cependant, cette structure peut présenter une certaine distorsion telle que la déformation, la rotation, ou le basculement des octaèdres, liés aux phénomènes de dilatation thermique (température) et de compressibilité des liaisons (pression). Ce qui bascule la structure de la configuration idéale vers une autre, avec  $t$  variant entre 0,75 et 1, entraînant ainsi différents systèmes de symétrie tels que l'orthorhombique, rhomboédrique ou tétragonal.

Lorsque  $t$  diffère de l'unité, la maille initialement de structure cubique subit les distorsions suivantes

- $t > 1$  : distorsion hexagonale (ex : BaTiO<sub>3</sub>, NaNbO<sub>3</sub>)
- $0.95 < t < 1$  : structure cubique (ex : BaZrO<sub>3</sub>)
- $0.9 < t < 0.95$  : distorsion rhomboédrique (ex : RbTaO<sub>3</sub>, KNbO<sub>3</sub>)
- $0.8 < t < 0.9$  : distorsion orthorhombique (ex : PbTiO<sub>3</sub>, GdFeO<sub>3</sub>, LaMnO<sub>3</sub>)

Les pérovskites, présentent des variantes et combinaisons véritables pour la science des matériaux. Caractérisées par leur structure cristalline particulière ils peuvent offrir divers propriétés électroniques et magnétiques. Il suffit pour cela de procéder à la permutation

de certains éléments de leur grille cristalline, ce qui permet d'aboutir à des matériaux fonctionnels aux caractéristiques précises dans certaines mesures.

Les pérovskites trouvent un emplacement très important dans les applications électroniques modernes. Elles sont utilisées dans les mémoires, les condensateurs, les capteurs, les appareils à micro-ondes, les manomètres et l'électronique ultrarapide.

Les pérovskites possèdent des caractéristiques de supraconductivité lorsqu'elles sont soumises à des températures élevées, de piézoélectricité sous pression mécanique et magnéto résistivité sous un champ magnétique. En raison de leur différentes combinaisons, ces matières sont utiles pour des applications technologiques dans des dispositifs de détection, les réfractaires, les composants électroniques, les piles à combustible à oxyde solide (SOFC), les réacteurs à membrane catalytique.

Le tableau IV.1 montre combien les composés à structure pérovskite présentent un intérêt dans les applications industrielles.

Tableau IV.1. Principales applications des matériaux pérovskites

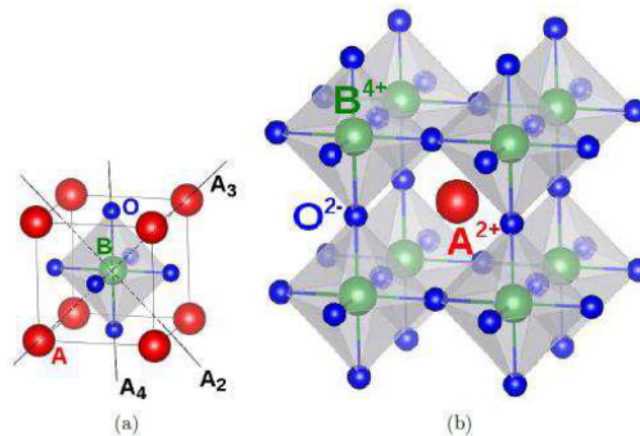
<i>Propriétés</i>	<i>Applications</i>	<i>Composés</i>	<i>Références</i>
<i>Propriétés optiques</i>	Modulateur électro-optique, laser hôte, commutateur ; générateur d'impulsion	(Pb, La)(Zr, Ti)O <sub>3</sub> , YAlO <sub>3</sub> , LiNbO <sub>3</sub> , KNbO <sub>3</sub>	[3, 4,5,6,7,8]
<i>ferroélectrique/piézoélectrique</i>	Transducteur piézo-électrique, P.T.C. thermistance, conditionneur électrostrictif	BaTiO <sub>3</sub> , Pb(Zr,Ti)O <sub>3</sub> , Pb(Mg,Nb)O <sub>3</sub>	[9,10]
<i>Magnétique</i>	Mémoire à bulles magnétiques, ferromagnétique	GdFeO <sub>3</sub> , LaMnO <sub>3</sub>	[11,12]
<i>Propriété électrique</i>	condensateur multicouche, résonateur diélectrique, Résistance à film mince	BaTiO <sub>3</sub> , BaZrO <sub>3</sub>	[13]
<i>Conduction ionique</i>	électrolyte solide	(La,Sr)(Ga,Mg)O <sub>3-δ</sub>	[14]
<i>Conduction protonique</i>	SOFC électrolyte, Capteur d'hydrogène	BaCeO <sub>3</sub> , SrCeO <sub>3</sub> , SrZrO <sub>3</sub> , (La,Sr)MnO <sub>3-δ</sub>	[15,16]
<i>Conduction mixte</i>	SOFC électrodes	BaPrO <sub>3</sub> , LaCoO <sub>3</sub>	[17,18,19]
<i>Supraconduction</i>	supraconducteur	Ba(Pb,Bi)O <sub>3</sub>	[20, 21,22]
<i>Propriété catalytique</i>	Catalyse et en photocatalyse	LaFeO <sub>3</sub> , La(Ce,Co)O <sub>3</sub>	[23,24 ,25]

#### IV-2. Structure pérovskite prototype et transitions de phase

A haute température, certains prototypes cubiques de la pérovskite sont conformes à la structure paraélectrique et adoptent le groupe d'espace Pm-3-m. Quand la température diminue, ce composé peut subir différentes transitions de phases de type polaire ou non

polaire. Dans la figure IV-2. on expose deux manières spécifiques de représenter la structure cubique des pérovskites  $ABO_3$ , suivant les positions de Wyckoff et l'emplacement des origines dans la maille. Cette façon de représenter la structure pérovskite en plaçant l'origine sur un des deux cations A ou B correspond à la représentation de Miller et Love [26].

L'atome A se trouve au milieu de huit octaèdres d'oxygènes, que l'on appelle cavité cuboctaédrique avec douze oxygènes comme premiers voisins, et l'atome B a comme premiers voisins six oxygènes qui forment un octaèdre autour de lui, que l'on appelle cavité octaédrique  $BO_6$ . Lorsque le centre des charges positives coïncide, statistiquement, avec le centre des charges négatives, c'est-à-dire avec le centre de l'octaèdre, le matériau est PE.



**Figure IV.2.** Représentations différentes de la structure pérovskite  $ABO_3$  cubique. (a) origine sur le cation B, (b) origine sur le cation A.

La première forme de la représentation de Miller et Love (Figure IV.2(a)) a comme origine la maille et positions de Wyckoff suivantes :

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

Quant à la deuxième forme de la représentation (Figure IV-2(b)), elle a comme origine de la maille et positions de Wyckoff suivantes :

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

Les pérovskites, s'éloignent de cette structure cubique idéale quand elles sont soumises à un changement des conditions et cela de plusieurs façons :

- Distorsion de l'ensemble de la maille, par exemple, un allongement dans une direction cristallographique particulière (ferroélasticité) ;
- Décalage de l'ion A du centre du cuboctaèdre d'oxygènes, ou de l'ion B du centre de l'octaèdre d'oxygènes (ferroélectricité).
- Rotation des octaèdres d'oxygènes autour d'un axe (antiferrodistorsion).
- Déformation des octaèdres d'oxygènes (effet Jahn-Teller).

Les pérovskites sont non-polaires, dans la symétrie  $Pm3m$ . Les structures polaires sont caractérisées par des symétries plus basses. Les légères modifications des paramètres de la maille ainsi que les déplacements ferroélectriques impliquent de faibles déformations de type tétragonale, orthorhombique ou rhomboédrique. Dans certains cas, la maille peut être distordue mais non-polaire (ex:  $SrZrO_3$ ). Ces distorsions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygènes (avec décentrage de l'ion B) qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin. Ces directions sont schématisées sur la Figure IV.2(a) :

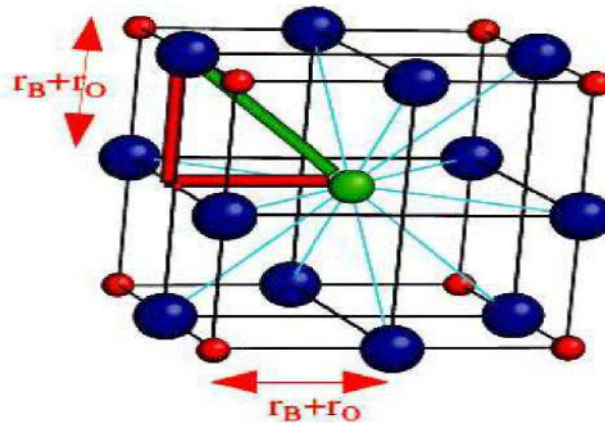
- Les 3 axes d'ordre 4 ( $A_4$ ) dans la phase quadratique.
- Les 6 axes d'ordre 2 ( $A_2$ ) dans la phase orthorhombique.
- Les 4 axes d'ordre 3 ( $A_3$ ) dans la phase rhomboédrique.

### IV-2.1 .Écarts à la structure prototype

La souplesse de la structure pérovskite offre une grande diversité d'applications, selon le choix des atomes sur les sites A et B. Ce sont les longueurs des sous-réseaux A-O et B-O qui déterminent les propriétés de ces matériaux, ils sont caractérisés par relation du facteur de tolérance ( $t$ ) de Goldschmidt [11]. Dans la structure idéale, où les atomes se touchent les uns les autres, la distance B-O est égale à  $a/2$  ( $a$  est le paramètre de maille cubique) tandis que la distance A-O est à  $a/\sqrt{2}$  donnant lieu à cette relation entre les rayons ioniques :

$$r_A + r_O = (r_B + r_O)\sqrt{2}. \quad (\text{IV-2})$$

Cependant, dans les composés  $\text{ABO}_3$ , cette égalité n'est pas exactement satisfaite. Le facteur de tolérance de Goldschmidt (équation IV-2) mesure la déviation par rapport à la situation idéale d'empilement compact des atomes et permet d'avoir une idée de la stabilité de la structure pérovskite en fonction des rayons des ions A, B et O, permettant ainsi d'estimer la propension d'une pérovskite à subir une distorsion.



**Figure IV.3.** Présentation des rayons ioniques en triangle pour la structure cubique

Le Tableau IV.2 donne une liste d'ions qui constitue la plupart des pérovskites, avec leurs rayons ioniques, est et le Tableau IV.3 présente quelques pérovskites et leurs facteurs de tolérance. Expérimentalement, la structure pérovskite est stable pour  $0.88 < t < 1.10$  ce qui permet une grande variété de substitutions sur les sites A et B et par

conséquent l'existence d'un grand nombre de composés de cette structure. Selon la valeur de  $t$ , on observe des modifications structurales plus ou moins importantes par rapport à la structure prototype cubique. Pour un empilement parfait de sphères, on a que  $t \approx 1$ , soit un diélectrique sans polarisation, comme le BaZrO<sub>3</sub>. Il s'écarte de 1 quand les ions sont trop gros ou trop petits pour réaliser un empilement parfait. Plus la valeur du facteur de Goldschmidt s'éloigne de 1, plus la maille est déformée.

**Tableau IV.2.** Les cations les plus communs formant les oxydes de structure pérovskite et leurs rayons ioniques. Rayons ioniques pris dans la Ref. [27]. a : Coordination 12 ; b : Coordination 6.

Site du cation A	Rayon ionique (Å) pour O <sup>2-</sup> /[12] <sup>a</sup>	Site du cation B	Rayon ionique (Å) pour O <sup>2-</sup> /[6] <sup>b</sup>
Bi <sup>3+</sup>	1.11	Ti <sup>4+</sup>	0.605
Na <sup>+</sup>	1.32	Nb <sup>5+</sup>	0.640
Ca <sup>2+</sup>	1.35	Fe <sup>3+</sup>	0.645
Sr <sup>2+</sup>	1.44	Ta <sup>5+</sup>	0.680
Pb <sup>2+</sup>	1.49	Zr <sup>4+</sup>	0.720
Ba <sup>2+</sup>	1.60	Sc <sup>3+</sup>	0.730
K <sup>+</sup>	1.60	Pb <sup>4+</sup>	0.775

**Tableau IV.3.** Quelques composés pérovskites et leurs facteurs de tolérance (calculés selon la référence [28]).

oxyde pérovskite	Facteur de tolérance $t$
BiScO <sub>3</sub>	0.874
BiFeO <sub>3</sub>	0.913
SrZrO <sub>3</sub>	0.942
PbZrO <sub>3</sub>	0.943
CaTiO <sub>3</sub>	0.946
NaNbO <sub>3</sub>	0.972
PbTiO <sub>3</sub>	1.001
SrTiO <sub>3</sub>	1.001
BaTiO <sub>3</sub>	1.063
KTaO <sub>3</sub>	1.085
KNbO <sub>3</sub>	1.090

- Si  $t > 1$ , l'atome du site B est relativement faible de sorte que le système a tendance à développer une distorsion polaire, le cation A remplit intégralement la cavité cuboctaédrique et le cation B est plus petit que la cavité octaédrique  $BO_6$  (Figure IV-3). Dans ce cas, le cation B se déplace hors du centre de sa cavité, suivant un des axes de symétrie principaux pour réduire certaines distances B-O et diminuer la coordinence de B. Cette situation est généralement favorable à l'apparition d'une structure polaire (B et O bougent en sens opposés, engendrant une petite distorsion polaire) et ferroélectrique.

- Si  $t < 1$ , l'atome de site A est relativement faible et l'inclinaison des octaèdres d'oxygène sera favorisée. Le cation B remplit intégralement la cavité octaédrique et le cation A est plus petit que la cavité cuboctaédrique. Il en résulte généralement une déformation de cette dernière par la rotation des octaèdres, permettant de minimiser les distances A-O et d'abaisser la coordinence de A. Principalement ce sont les transitions de phases anti ferrodistortives qui apparaissent, comme pour le cas  $SrZrO_3$ , ou combinées parfois aux distorsions anti ferroélectriques, comme pour le  $PbZrO_3$  et le  $NaNbO_3$ .

En outre, et comme pour le cas précédent, le cation peut se déplacer hors du centre de sa cavité, soit de manière polaire soit de manière anti-polaire. C'est le cas du multiferroïque  $BiFeO_3$  [29] pour lequel les octaèdres pivotent autour d'un axe d'ordre 3 de la maille prototype et où les cations A et B sont déplacés suivant ce même axe.

Cette classification n'est cependant qu'approximative sur le type d'instabilité apparaissant dans un composé donné car le rayon ionique (dont dépend le facteur de tolérance) n'est pas le seul facteur affectant les instabilités structurales, bien d'autres facteurs interviennent le facteur  $r_B/r_O$  (appelé facteur octaédrique) est aussi important que le facteur  $t$ . Le  $PbTiO_3$  et le  $SrTiO_3$  ont un même facteur de tolérance ( $t = 1.001$ ), mais le premier est ferroélectrique tandis que le second stabilise dans une phase AFD. Bien que le Pb soit lourd, c'est sa paire libre d'électrons (lone pairs) qui favorise son mouvement dans les transitions ferroélectriques ( $PbTiO_3$ ) ou anti ferroélectriques ( $PbZrO_3$ ) [30].

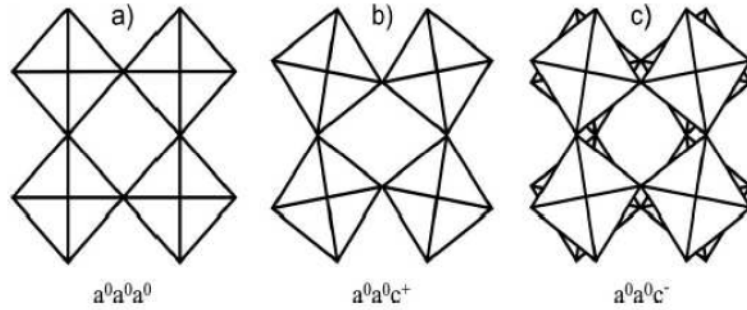
*IV-2.2. Types de rotations usuelles*

L'analyse, de la théorie des groupes des travaux de Howard et Stokes [31], faite sur les cristaux pérovskites a montré qu'il n'y a seulement que 15 modèles de système d'inclinaison qui peuvent être pris en compte. La figure IV-6 illustre les relations de groupe à sous-groupes implantés et existants entre ces 15 systèmes.

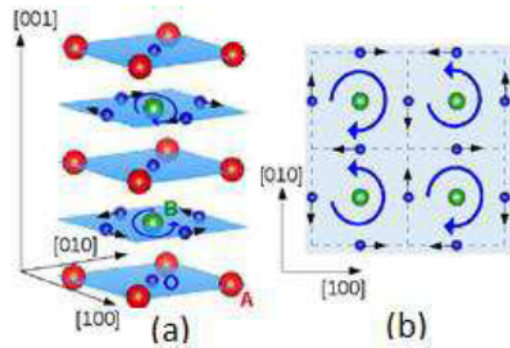
Les auteurs [31], proposent un diagramme général de distorsion d'une structure adopté par les composés pérovskites et constate alors, que la phase Pnma, correspondant à la notation  $a^-b^+a^-$ , est la structure AFD la plus adoptée par les composées pérovskites.

Le caractère covalent de la liaison entre les atomes A et O, n'est pas le seul facteur de l'origine de l'existence des instabilités, car ils sont dues aussi au couplage des interactions SR A-O, qui suit la grandeur du rayon ionique de l'atome A, comme dans le cas du SrTiO<sub>3</sub> [32].

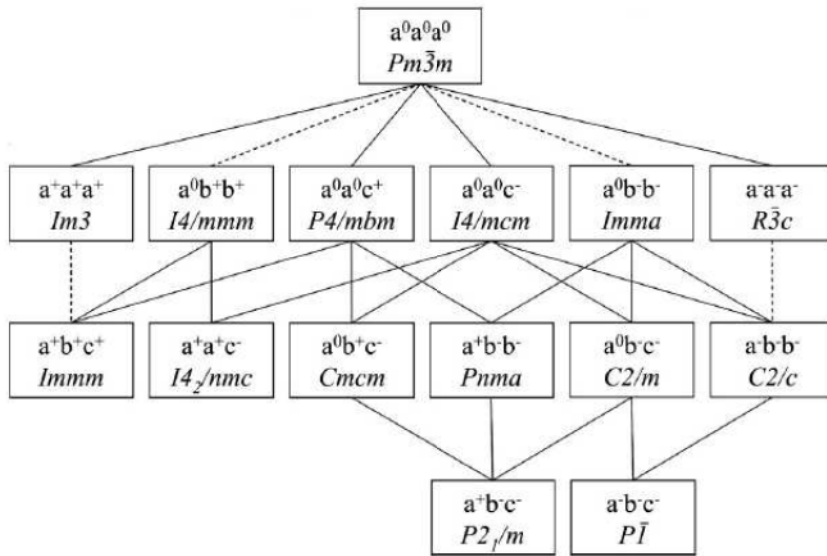
Les figures IV.4. et IV.5, décrivent les tendances des rotations par des signes affectés aux lettres ou le "0" est affecté à la lettre quand il n'y a pas de rotation, un "+" est utilisé lorsque les octaèdres tournent en phase (c'est-à-dire lorsque les octaèdres d'une couche n pivotent dans le même sens que ceux de la couche n + 1), et le signe "-" est associé lorsque les octaèdres pivotent en antiphase (c'est-à-dire lorsque les octaèdres d'une couche n pivotent dans le sens contraire de ceux de la couche n + 1).



**Figure IV.4.** a) Octaèdres sans rotation ; b) Octaèdres orientées en phase suivant [001] ; c) Octaèdres orientées en antiphase suivant [001].



**Figure IV.5.** Rotations des oxygènes dans la maille tétragonale, correspondant à la rotation  $a^0a^0c^-$ . (a) rotation en antiphase des plans successifs d'oxygènes le long de la direction [001]. (b) projection sur le plan atomique BO<sub>3</sub>



**Figure IV.6.** Diagramme des transitions possibles de groupe à sous-groupe par rotation d'octaèdres dans les pérovskites. (Ref. [31,33]).

**IV-3.La pérovskite Titanate de strontium**

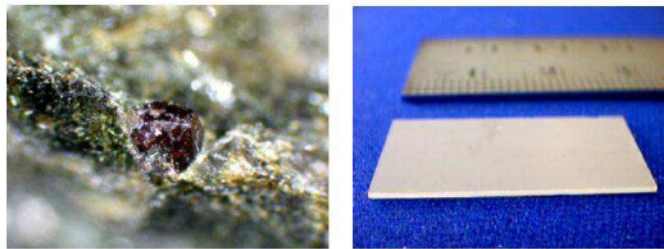
Dans cette partie, une étude descriptive de titanate de strontium est présentée. Le titanate de strontium, qui a la formule de SrTiO3 (en abrégé STO), est un membre d'une classe de matériaux pérovskites.

Il existe deux principaux domaines d'étude dans le STO présenté ici. La majorité de la recherche est basée sur la modélisation et la caractérisation des phases cristallines de STO, avec un accent particulier sur les phases les plus répandues tel que la structure tétragonale et cubique qui déterminent la nature d'autres phases possibles sous influence de la température ou la pression.

Des applications utiles et possibles de STO peuvent être exposées comme suivants: utiliser comme anodes dans les piles à combustible [34], comme les capteurs d'oxygène [35], en photo catalyse pour hydrolyser l'eau [36,37], et l'utiliser comme un substrat pour la croissance supraconducteurs [38], tout en STO a également été utilisé dans ce qu'on appelle super lentilles , qui peut être utilisé en microscopie pour examiner les détails structurelles fins (avec une résolution de  $\lambda = 14$ ) dans la gamme infrarouge moyenne ( $\lambda$  entre 10 et 20  $\mu$  m) [39]. Les nano tubes de la STO ont été utilisés dans médecine pour

l'administration du médicament orthopédique [40]. Il existe également une demande considérable dans l'industrie de la microélectronique en tant que STO peut être utilisé dans des condensateurs [41, 42] et varistances [43] et il a été la recherche dans la commutation électronique réversible pour utilisation dans résistif RAM (RRAM) dans les ordinateurs [44].

Quelques images de la matière minérale et en forme synthétique sont présentées dans la figure IV-7.



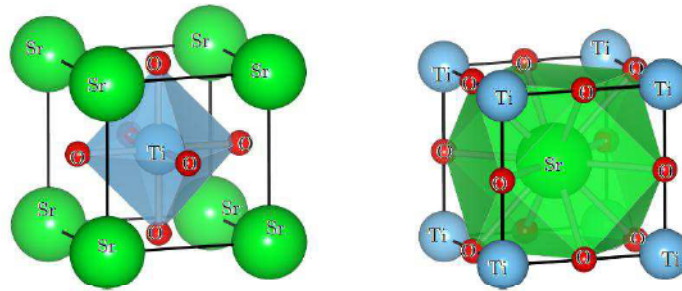
**Figure IV.7.** Images de titanate de strontium sous forme minérale Taousonite (à gauche) [45] et fabriqué dans une diapositive (à droite) [46].

STO a de nombreuses propriétés électroniques utiles. Il a un large intervalle de bande interdite semi-conducteur, d'environ 3.25 eV [47]. Il a fait l'objet de plusieurs études expérimentales qui l'ont identifié en deux phases les couramment répondus cubique et tétragonale [48, 49], mais d'autres phases telle que les orthorhombiques et rhomboédriques peuvent également existées [49, 50]. En raison de la formation de petits domaines, les détails de la structure locale du STO n'aient pas été détectables à la plupart des expériences de cristallographie aux rayons X. Actuellement, la structure locale de la STO à basse température par exemple n'est pas vraiment connue avec précision. La structure à basse température pose clairement des défis fascinants.

### **IV-3.1. Propriétés structurales**

#### **IV-3.1.1. Phase cubique**

La phase la plus simple et la plus haute symétrie de la STO est la phase cubique (ou une variation pseudo-cubique subtil [50, 51]), avec un groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$  et un paramètre de maille de 3,905 Å à la température ambiante [49, 52] (voir figure IV-8). La symétrie cubique est vue dans STO au-dessus de sa température de transition, qui est rapporté comme étant comprise entre 105,5 et 110K [49, 50, 51, 53,54]. Dans la phase cubique les positions moyennes des atomes de titane et de strontium sont au centre de la cuboctaèdres et octaèdres d'oxygène respectivement. Chacune des liaisons d'atomes d'oxygène à deux atomes de titane ( $\sim 2$  Å) et de quatre atomes de strontium ( $\sim 0,208$  Å). Les positions Wyckoff pour la cellule de  $Pm\bar{3}m$  sont données dans le tableau IV.4.



**Figure IV.8.** Représentation la pérovskite cubique idéal  $Pm\bar{3}m$ , Ti centrée (à gauche) et Sr centré (à droite).

Le volume cuboctahedral est environ cinq fois supérieur au volume octaédrique (exactement, dans le cas idéal cubique), ce qui explique la mise en place du grand cation (strontium) dans les sites A et le plus petit du titane à la place de B

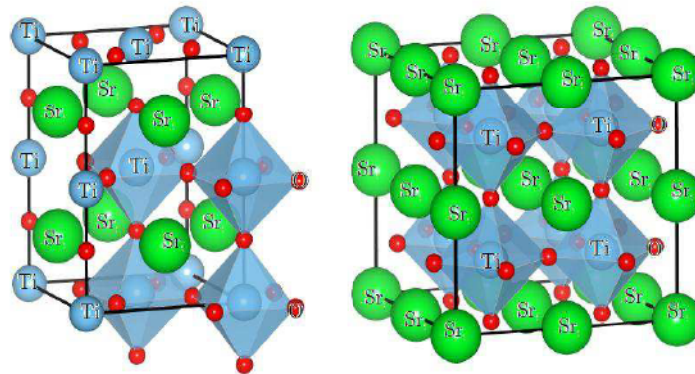
**Tableau IV.4.** Positions Wyckoff pour le titanate de strontium dans le  $Pm\bar{3}m$ .

Atome	Position	Coordonnées
A(Sr)	1b	(0.5 ,0.5, 0.5)
B(Ti)	1a	(0, 0, 0)
X(O)	3d	(0.5, 0 ,0) (0, 0.5, 0) (0, 0, 0.5)

### IV-3.1.2. Phase Tétraogonale

En abaissant la température, la structure de la phase cubique subit une seconde transition de phase du premier ordre [48, 51, 53] à une structure tétraogonale  $I4/mcm$  symétrie [48, 54].

La maille cubique (avec cinq atomes) peut subir une distorsion pour devenir tétraogonale, le facteur pilote derrière la transition de la phase cubique à la phase tétraogonale est une rotation des octaèdres. Cette rotation n'est pas possible avec la cellule unitaire représentée sur la figure IV-8 et comme des atomes d'oxygène et le titane sont images l'un de l'autre et ne peuvent se traduire dans le même sens. Une cellule plus grande est constituée de plusieurs cellules unitaires est nécessaire pour décrire la rotation et [55].



**Figure IV.9.** Représentation de la phase  $I4/mcm$  avec deux différents types de cellules:  $B$  centrées avec un  $\sqrt{2} \times 2 \times \sqrt{2}$  cellule unitaire et octaèdres choisis attirée (à gauche) et un  $A$  centré  $2 \times 2 \times 2$  cellule avec tous les octaèdres dessinée (à droite). Pour représenter  $STO$ , vert, bleu et rouge représentent  $Sr$ ,  $Ti$  et des atomes d'oxygène respectivement.

Le premier type (cristallographique) de la cellule tétraogonale est une super-cellule construite en utilisant deux des diagonales de face de la cellule cubique en tant que vecteurs cellulaires. Le troisième vecteur de cellule est simplement l'un des vecteurs de cellules cubiques deux fois plus grand (le vecteur qui est perpendiculaire aux deux diagonales de face). En conséquence, les longueurs de cellules sont à tétraogonale  $a_t =$

$c_t \approx \sqrt{2a_c}$  et  $b_t \approx 2a_c$ , où  $a_c$  est le paramètre de maille cubique. Comme on peut le voir, le vecteur  $b$  a été choisi pour représenter le côté long de la cellule. Ce premier type de cellule tétragonale contient 20 atomes. Le second type de cellule est plutôt simplement construit à partir de la cellule unitaire cubique en créant un  $2 \times 2 \times 2$  super-cellules. Le second type de cellule contient 40 atomes ; il est plus facile à construire, facile à comparer au système cubique et permet plus de structures possibles si la symétrie est réduite. Toutefois, il contient deux fois plus d'atomes que la première cellule, ce qui rend les calculs considérablement plus coûteux. Les deux types de cellules ont été représentés à la figure IV-9.

Les positions Wyckoff pour le STO dans le groupe d'espace  $I4/mcm$  sont présentées dans le tableau IV.4. Lorsque la symétrie d'une pérovskite est abaissée de cube, la structure tend à former des domaines [55]. Le mouvement le plus important dans la transition est parmi les atomes d'oxygène qui sont plus petites et ont moins d'électrons que les cations.

**Tableau IV.5.** Positions Wyckoff pour le titanate de strontium  $I4/mcm$ .

<i>Atome</i>	<i>Position</i>	<i>Coordonnées</i>
A(Sr)	4b	$(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}) (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4})$
B(Ti)	4c	$(0, 0, 0) (0, 0, \frac{1}{2})$
X(O)	4a	$(0, 0, \frac{1}{4}) (0, 0, \frac{3}{4})$
X(O)	8h	$(x, x + \frac{1}{2}, 0) (-x, -x + \frac{1}{2}, 0) (-x + \frac{1}{2}, x, 0) (x + \frac{1}{2}, -x, 0)$

***IV-4. Conclusion***

Les composés, liés aux pérovskites peuvent être synthétisés avec une grande variété de combinaisons d'éléments chimiques, par rapport à d'autres familles d'oxydes, car leur structure est très tolérante à la formation de vacante.

La connaissance, des propriétés des oxydes de type pérovskite reste actuellement un domaine important dans la science des matériaux aussi bien pour les études fondamentales, que pour l'exploitation dans les applications technologiques des capteurs, des convertisseurs, et des systèmes de mémorisation des données.

En raison de la combinaison de différents ions, les matériaux pérovskites peuvent présenter des isolants, des semi-conducteurs et des conducteurs ioniques, qui sont utiles pour les applications technologiques dans des dispositifs de détection, des capteurs ou même des composants électroniques suivant de la nature chimique et électronique des atomes A et B.

Les composés pérovskites adoptent généralement une structure distordue dans une proportion selon certain diagramme lorsque il y'a changement des conditions auxquelles sont soumises ces pérovskites (pression, température, ect.). La pérovskite peut subir différentes transitions de phases de type polaire ou non polaire due généralement à la rotation des Octaèdres d'oxygènes BO<sub>6</sub>.

Le titanate de strontium, qui a la formule de SrTiO<sub>3</sub>, est un membre d'une classe de matériaux pérovskites.

La majorité de la recherche est basée sur la modélisation et la caractérisation des phases cristallines de STO, avec un accent particulier sur les phases les plus répandues tel que la structure tétragonale et cubique qui déterminent la nature d'autres phases possibles sous influence (température ou pression).

La maille cubique (avec cinq atomes) peut subir une distorsion pour devenir tétragonale, le facteur pilote derrière la transition de la phase cubique à la phase tétragonale est une rotation des octaèdres. Cette rotation est possible avec une cellule plus grande constituée de plusieurs cellules unitaires est nécessaire pour décrire la rotation.

## IV-5. Références

- [1] R. H. Mitchell, *Perovskites : Modern and ancient*, Almaz Press, Ontario (C), (2002).
- [2] V.M. Goldschmidt. *Geochemische verteilungsgesetze der elemente*. Tome V, p. 7\_8, (1928).
- [3]. Byer, R. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **6**, 911( 2000).
- [4] Y. Fainman, J. Ma, S. Lee, *Materials Science Reports* **9**, 53(1993),
- [5] M. Moret, M. Devillers, K. Worhoff, P. Larsen, *J. Appl. Phys.* **92**, 468 (2002).
- [6] F. Jona, G. Shirane, R. Pepinsky, *Physical Review* , **97**, 1584 (1955)
- [7] M. Weber, M. Bass, G. Demars, *J. Appl. Phys.* **42**, 301(1971).
- [8] K. Rao, K. Yoon, *J. Mater. Sci.* **38**, 391 (2003).
- [9] D. Dimos, C Mueller, *Annual Review of Materials Science* **28**, 397 (1998).
- [10] T. Shaw, S. Trolier-McKinstry ,P. McIntyre, *Annual Review of Materials Science* **30**, 263 (2000).
- [11] J. DeTeresa, M Ibarra, P Algarabel, C. Ritter, C. Marquina, J. Blasco, J. Garcia, A. delMoral, Z. Arnold, *Nature*. **386**, 256 (1997).
- [12] M. Gilleo, *J. Chem. Phys.* **24**, 1239 (1956).
- [13] H. Kishi, Y. Mizuno, H. Chazono, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1- Regular Papers Short Notes and Review Papers* **42**, 1 (2003).
- [14] K. Huang, M Feng, J. Goodenough, C. Milliken, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 3620 (1997).
- [15] H. Iwahara, H. Uchida, K. Ono, K Ogaki, *J. Electrochem. Soc.* **135**, 529 (1988).
- [16] H. Iwahara, H. Uchida, K. *Journal of Applied Electrochemistry* **13**, 365 (1983).
- [17] J. Mizusaki, J. Tabuchi, T. Matsuura, S. Yamauchi, K. Fueki, *J. Electrochem. Soc.* **136**, 2082 (1989).
- [18] T. Fukui, S. Ohara, S. Kawatsu, *J. Power Sources* **71**, 164 (1998).
- [19] R. Mukundan, P. Davies, W. Worrell, *J. Electrochem. Soc.* **148**, 82 (2001).
- [20] J. Ihringer, J. Maichle, W. Prandl, A. Hewat, T. Wroblewski, *Zeitschrift Fur Physik B-Condensed Matter* **82**, 171 (1991).

- [21] L. Lin, *Materials Science and Engineering R-Reports* **29**, 153 (2000).
- [22] T. Sampathkumar, S. Srinivasan, T. Nagarajan, U. Balachandran, *Applied Superconductivity* **2**, 29 (1994).
- [23] R. Spinicci, A. Tofanari, A. Delmastro, D. Mazza, S. Ronchetti, *Mater. Chem. Phys.* **76** 20 (2002).
- [24] L. Forni, I. Rossetti, *Applied Catalysis B-Environmental* **38**, 29 (2002).
- [25] K. Sahner, M. Fleischer, E. Magori, H. Meixner, H. J. Deerberg, R. Moos. *Sensors and Actuators B*, **114**, 861 (2006).
- [26] S. C. Miller and W. F. Love, Tables of Irreducible Representations of Space Groups and Co-representations of Magnetic Space Groups, *Pruett. (Boulder, Col.)* (1967).
- [27] R. D. Shannon and C. T. Prewitt, Effective ionic radii in oxides and fluorides, *Acta Cryst. B* **25**, 925 (1969).
- [28] <http://www.me.utexas.edu/benedekgroup/ToleranceFactorCalculator/#home>.
- [29] P. Hermet, M. Goffinet, J. Kreisel and P. Ghosez, Raman and infrared spectra of multiferroic bismuth ferrite from first principles, *Phys. Rev. B* **75**, 220102 (2007).
- [30] R. Seshadri, Visualizing lone pairs in compounds containing heavier congeners of the carbon and nitrogen group elements, *Proc. Indian. Acad. Sci. (Chem. Sci.)* **113**, 487 (2001).
- [31] C. J. Howard and H. T. Stokes, Group-theoretical analysis of octahedral tilting in perovskites, *Acta Cryst. B* **54**, 782 (1998).
- [32] Y. Xie, H.-T. Yu, G.-X. Zhang, and H.-G. Fu, *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 215215 (2008).
- [33.] N. A. Benedek and C. J. Fennie, *J. Phys. Chem. C*. **117**, 13339 (2013).
- [34] Q. Ma, F. Tietz, D. Sebold, and D. Stöver, *Journal of Power Sources*, **195**, 1920. (2010).
- [35] J. Gerblinger and H. Meixner, *Sensors and Actuators B*, **4**, 99 (1991).
- [36] J. G. Mavroides, J. A. Kafalas, D. F. Kolesar *Applied Physics Letters*, **28**. 241 (1976).

- [37] F. T. Wagner and G. A. Somorjai, *Journal of the American Chemical Society*, **102**, 5494 (1980).
- [38] S. A. Hayward and E. K. H. Salje, *Phase Transitions*, **68**, 501 (1999).
- [39] S. C. Kehr, Y. M. Liu, L. W. Martin, P. Yu, M. Gajek, S.-Y. Yang, C.-H. Yang, M. T. Wenzel, R. Jacob, H.-G. von Ribbeck, M. Helm, X. Zhang, L. M. Eng, and R. Ramesh, *Nature Communications*, **2**, 249. (2011).
- [40] Y. Xin, J. Jiang, K. Huo, T. Hu, and P. K. Chu, *ACS Nano*, **3**, 3228 (2009).
- [41] Y.-S. Ham and J.-H. Koh, *Ferroelectrics*, **382**, 85 (2009).
- [42] C. Jorel, C. Vall'ee, P. Gonon, E. Gourvest, C. Dubarry, and E. Defay, *Applied Physics Letters*, **94**, 253502 (2009).
- [43] Y. Nakano and N. Ichinose, *Journal of Materials Research*, **5**, 2910 (1990).
- [44] T. Menke, R. Dittmann, P. Meuffels, K. Szot, and R. Waser, *Journal of Applied Physics*, **106**, 114507 (2009).
- [45] M. L. D. de Graaf, *Mineralogy of Russia*, [http://maurice.strahlen.org/yakutia/murun\\_massif.htm](http://maurice.strahlen.org/yakutia/murun_massif.htm), (2010).
- [46] Commercial Crystal Laboratories, Inc., Strontium Titanate Substrates, <http://www.crystalguru.com/PhotoGallery/StrontiumTitanate/StrontiumTitanateSubstrates.htm>, 2010.
- [47] J. A. Noland, *Physical Review*, **94**, 724. (1954).
- [48] K. Tsuda and M. Tanaka *Acta Crystallographica Section A*, **51**, 7 (1995).
- [49] F. W. Lytle, *Journal of Applied Physics*, **35**, 2212 (1964).
- [50] S. V. Bogdanov, A. M. Kashtanova, and K. V. Kiseleva, English (translation), *Bulletin, Academy of Sciences of the USSR*, **29**, 902 (1965).
- [51] M. A. Saifi and L. E. Cross, *Physical Review B*, **2**, 677 (1970).
- [52] H. Kronmüller and S. Parkin, *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*, Wiley, **4**, (2007), (contains article: M. Johnsson and P. Lemmens, "Crystallography and Chemistry of Perovskites").
- [53] K. A. Müller and W. Berlinger, *Physical Review Letters*, **26**, 13 (1971).

[54] H. Unoki and T. Sakudo, *Journal of the Physical Society of Japan*, **23**, 546 (1967).

[55] A. Okazaki and M. Ono, *Journal of the Physical Society of Japan*, **45**, 206 (1978).

***V-1.Introduction.***

Les pérovskites  $\text{SrMO}_3$  attirent intensivement l'attention des scientifiques spécialistes des matériaux en raison des combinaisons usuelles de leurs propriétés magnétiques, électroniques et mécaniques. Parmi eux, le titanate de strontium ( $\text{SrTiO}_3$ ) qui a suscité beaucoup d'intérêt au cours des dernières décennies, car il a fait l'objet de plusieurs études pour les mécanismes structurels et les transitions de phase du point de vue théorique et expérimentale [1,2]. Ces intérêts sont principalement dues à la diversité de leurs domaines d'application, tels que les commutateurs optiques, condensateurs à couche mince des joints de grain, des activateurs catalytiques, guides d'ondes, laser à doublement de fréquence, les cellules de mémoire d'ordinateur de grande capacité, les capteurs de gaz d'oxygène et la semi conductivité [3-11]. Alors que les chercheurs étudient cette pérovskite ( $\text{SrTiO}_3$ ) beaucoup d'études modernes de la matière condensée et de la physique des phases ont été développés [12-14].

Du point de vue thermique, les performances à basse température du  $\text{SrTiO}_3$  ont été un sujet intéressant pour l'étude expérimentale et théorique. La pérovskite  $\text{SrTiO}_3$  se comporte comme une naissant ferroélectrique [15-16] dans le sens qu'il a une très grande réponse diélectrique statique et seulement à peine stabilisée contre la condensation du mode ferroélectrique (FE) à très basse température. Il a été constaté que, lorsque la température s'abaissée à 105 K, le  $\text{SrTiO}_3$  subit tout d'abord une transition de la phase cubique  $\text{Pm-}3\text{m}$  à la tétragonale  $\text{I4/mcm}$  [17-21].

Récemment Hachemi et al. [22] ont décrit que depuis les années 1960, le  $\text{SrTiO}_3$  (STO) a été étudié afin de comprendre l'effet de la température sur ses propriétés dans les deux phases cubiques et quadratiques, mais n'a pas été examiné sous haute pression. La phase orthorhombique reste totalement inconnue, et jusqu'à présent il n'y a pas de données expérimentales définitives sur le STO sous haute pression. Selon le cadre théorique, de nombreux travaux d'étude de premier principe ont été rapportés pour la détermination

des paramètres élastiques du STO en fonction de la pression hydrostatique jusqu'à 26 GPa dans les phases cubiques, quadratiques et orthorhombiques avec la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) mise en œuvre avec le logiciel CASTEP, [23,24]. Cependant, certains travaux récents sur les effets de contrainte sur la structure électronique de SrTiO<sub>3</sub> [25] ont été trouvés.

Il est connu que le modèle du premier principe de la physique vise à calculer une quantité physique en commençant directement à partir des lois de la physique établies sans faire d'hypothèses telles que les paramètres empiriques ou les ajustements. Mais de nombreuses approches ont été réalisées dans les méthodes de premier principe pour fournir des solutions aux insuffisances des méthodes d'approximations telles que l'approximation de la densité locale (LDA) [26] ou l'approximation du gradient généralisé (GGA) [27-30]. Les calculs réalisés avec la LDA sous-estiment généralement les paramètres de maille par rapport aux valeurs expérimentales. L'approximation du gradient généralisé (GGA) donne généralement des paramètres de maille plus grands que le LDA, mais dans la plupart des cas de manière beaucoup plus large qu'ils surestiment les constantes de réseau ils se trouvent également conduit à une sous-estimation significative de la largeur de bande interdite et cela peut conduire, dans les cas extrêmes, à des prédictions erronées d'un système métallique plutôt qu'isolant par exemple. L'une des approches envisagées pour remédier à ces limitations est la PBEsol proposée par Perdew et al. [31]. Cette approximation est introduite dans le but de modifier considérablement les facteurs d'échanges et de la corrélation, afin d'améliorer la description de solides et de surfaces. La PBEsol a été trouvée très bonne pour reproduire fidèlement la structure expérimentale, mais sous-estime considérablement la bande interdite.

Outre les lacunes mentionnées précédemment dans ces approximations, ont poussé les chercheurs à trouver d'autres issues pour améliorer le gap. Engel-Vosko de

l'approximation du gradient généralisé (EV-GGA) [32] et la forme modifiée de la Becke-Johnson (BJ) pour le potentiel d'échange-corrélation semi-local proposé par Tran et Blaha (TB-MBJ) [33,48], ont suscité récemment beaucoup d'intérêt en raison des bandes interdites étonnamment précises qu'ils peuvent offrir pour de nombreux semi-conducteurs et des isolants.

La motivation principale de ce travail est de tester les approximations décrites précédemment à travers les calculs du premier principe dans le but de montrer leur validité pour les pérovskites. Appliqué à la pérovskite SrTiO<sub>3</sub> (STO), ces calculs du premier principe ont été effectués à l'aide de la méthode des ondes planes linéairement augmentés avec le potentiel total (FP-LAPW), pour étudier les propriétés structurales à l'équilibre, la stabilité structurale et les propriétés électroniques. Les calculs des propriétés structurales des phases cubique (Pm-3m), quadratique (I4/mcm, P4/mbm, P4mm) et orthorhombique (Cmcm, Pnma), sont utilisés pour prédire les transformations de phases possibles sous haute pression pour le composé étudié.

### *V-2. Méthodes et détails des calculs.*

Il est bien connu que les approches de premiers principes pour la théorie de la matière condensée commence à partir de nos connaissances des systèmes de la matière condensée qui comportent des atomes constituées d'un noyau chargé positivement et entouré de plusieurs électrons chargés négativement et constamment en mouvements. Les interactions entre les atomes, tels que décollage chimique et moléculaire, sont déterminés par les interactions de leurs électrons constituants et les noyaux.

Les calculs et simulations jouent un rôle important dans la détermination des propriétés de la matière. Car ils font minimiser les dépenses des expériences coûteuses, dangereuses où même inaccessibles au laboratoire et modélisent les phénomènes difficiles ou impossibles à réaliser expérimentalement.

Les configurations électroniques utilisées pour le composé SrTiO<sub>3</sub> sont [Kr] 5 s<sup>2</sup> pour Sr, [Ar] 4s<sup>2</sup> 3d<sup>2</sup> pour Ti et 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>4</sup> pour O. Les paramètres structuraux d'équilibre ont été calculés en utilisant le code WIEN2k [34]. Il s'agit d'une mise en œuvre de la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec le potentiel total, FP-LAPW [35,] avec la théorie de la fonctionnelle de densité DFT [36]. Les détails des méthodes [27] ont été décrits ailleurs dans le chapitre II. Nous avons utilisé l'approximation (GGA-PBEsol) [29-30] de la Version (PBE) Perdew Burke Ernzerhof à l'état solide de l'approximation du gradient généralisé GGA (GGA-PBEsol).

Les principales caractéristiques de la structure de bande électronique pour toutes ces phases de STO ont été établies au moyen de la fonctionnelle Tran-Blaha modifiée et améliorée de Becke-Johnson (TB-MBJ) pour tenter d'améliorer l'évaluation de l'énergie d'échange et corrélation afin d'éviter les défauts des écarts d'énergie dans les deux approximations LDA et GGA qui sous estiment les bandes interdites.

La base fixée à l'intérieur de chaque sphère MT est divisée en sous-ensembles principale et de valence. Les états de base sont traités dans la partie sphérique du potentiel et sont supposés avoir une densité de charge à symétrie sphérique totalement confinée à l'intérieur des sphères MT.

Le choix particulier des rayons muffin-tin  $R_{MT}$  est effectué de telle façon que la région interstitielle entre les différentes sphères soit la plus petite possible afin d'assurer une convergence rapide. En effet, des petites valeurs de ces rayons impliquent une région interstitielle plus grande et comme cette région est traitée par des ondes planes, le temps de calcul sera plus important. Ces valeurs dépendent de la particularité de l'étude ainsi que de la nature atomique et la structure du système étudié.

Les rayons des sphères utilisés dans les calculs sont 2,00, 1,79 et 1,50 *ua* pour le Sr, Ti et O, respectivement pour toutes les structures (Pm-3m, I4/mcm, P4/mbm, P4mm, Cmcmm et Pnma).

Les fonctions de base, les densités d'électrons et le potentiel sont calculés d'une façon auto-cohérente (self-consistent). Ces quantités sont développées en combinaison des

harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères Muffin-Tin jusqu'à  $l_{max} = 10$  et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure  $R_{MT} * k_{MAX} = 8$  ( $R_{MT}$  est le plus petit rayon de *Muffin-Tin* et le  $k_{MAX}$  est la valeur de coupure pour les ondes plane).

Les équations de Kohn-Sham sont résolues dans l'espace réciproque en prélevant des points spéciaux  $k$  discrets dans la zone de Brillouin. Le choix des points du vecteurs  $k$  est désigné soigneusement pour obtenir une bonne représentation de la fonction d'onde.

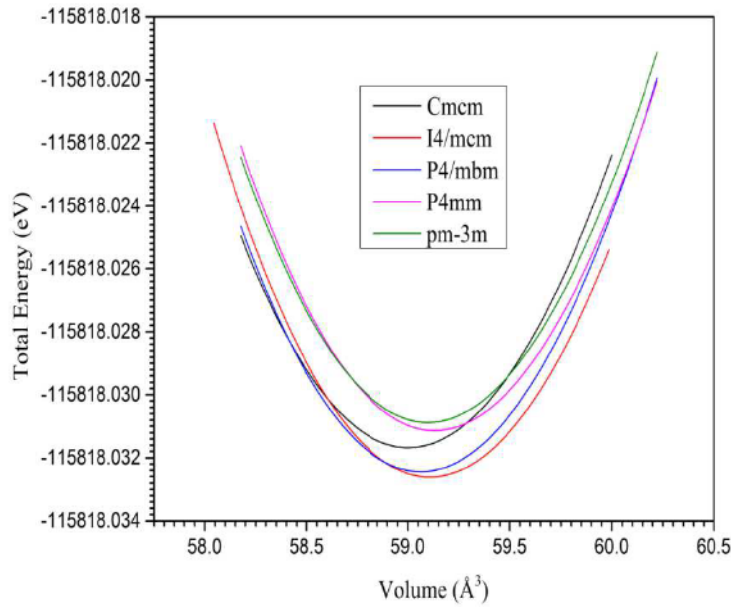
La dépendance à l'égard de l'énergie totale du nombre des points de  $k$  dans la première zone de Brillouin a été explorée avec des grilles tétraédriques linéaires en effectuant une série de calculs utilisant différentes mailles de  $k$  points.

Les intégrations dans la première zone de Brillouin ont été effectuées avec les tailles de grille de  $12 \times 12 \times 12$ ,  $12 \times 12 \times 12$ ,  $8 \times 8 \times 12$ ,  $12 \times 12 \times 12$ ,  $8 \times 8 \times 6$  et  $8 \times 6 \times 8$  pour les structure Pm-3m, I4/mcm, P4/mbm, P4mm, Cmcmm and Pnma, respectivement. Néanmoins, tous les résultats présentés sont obtenus avec une convergence de l'ordre de 0,01 mRyd.

### V-3. Résultats et discussion

#### V-3.1. Propriétés structurales

Les calculs de l'approximation (GGA-PBEsol) ont été réalisés pour déterminer les structures optimisées du SrTiO<sub>3</sub> à l'état d'équilibre. La figure V.1 montre les courbes de l'énergie totale ( $E_{tot}$ ) en fonction du volume ( $V$ ) des phases Pm-3m, I4/mcm, P4/mbm, P4mm, Cmcmm. En raison du problème de l'échelle de l'énergie totale, la courbe de la phase Pnma n'est pas représentée dans cette figure. Ces courbes ont été obtenues en calculant  $E_{tot}$  de plusieurs volumes différents et en ajustant les valeurs calculées de l'équation d'état de Murnaghan [37] pour obtenir les paramètres de maille d'équilibre ainsi que d'autres propriétés structurales.



**Figure V.1.** Représentation des énergies totales calculées en (eV) en fonction du volume de la cellule unitaires en ( $\text{\AA}^3$ ) pour les structures  $Pm-3m$ ,  $I4/mcm$ ,  $P4/mbm$ ,  $P4mm$  et  $Cmcm$  du composé  $SrTiO_3$ .

Les données sur la structure cristalline du  $SrTiO_3$ , optimisés avec les paramètres de calcul donnée en comparaison avec les valeurs théoriques et les données expérimentales, sont rassemblées dans le tableau V.1.

Dans l'ensemble, un bon accord est trouvé avec la GGA basée sur la PBE pour les solides (PBEsol), principalement pour les phases cubiques et tétraogonales ( $Pm-3m$ ,  $I4/mcm$ ) où les résultats expérimentaux des paramètres de maille existent [39-42].

### V-3.2. Stabilité structural et transformations de Phase sous haute pression.

De la figure V.1 et le tableau V.1, nous pouvons constater que la phase tétraogonale  $I4/mcm$  présente la structure la plus stable à  $T = 0K$ , ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux [17, 18,19]. L'ordre d'énergie totale correspondant à la stabilité des différentes phases prévues dans ce présent travail est  $E_{I4/mcm} < E_{P4/mbm} < E_{Cmcm} < E_{P4mm} < E_{Pm-3m} < E_{Pnma}$ .

**Tableau V.1.** Paramètres de maille calculés ( $a$ ,  $b$  et  $c$ ) en ( $\text{Å}$ ), le volume  $V$  en ( $\text{Å}^3$ );  $Z$  est le nombre d'unités de formule par cellule conventionnelle),  $B_0$  le module de compressibilité (en GPa) et ça dérivé  $B'$ , les énergies relatives  $\Delta E = E - E_{I4/mcm}$  (en meV) et des positions atomiques pour les cellules conventionnelles ensembles.

Espace de groupe	Présent (PBEsol)	Autres résultats calculés et données- Exp	$\Delta E$	Positions atomiques	$B'$	$B_0$
<i>Pm-3m</i>	a=3.895 (V0=59.102, Z=1)	3.895 <sup>f</sup> , 3.902 <sup>e</sup> a=3.89 <sup>a*</sup> , 3.90 <sup>b*</sup>	0.174	Ti: (0,0,0) Sr: (0.5,0.5,0.5) O1: (0.5,0,0)	4.33	182.70 179 <sup>a</sup> 179 <sup>c</sup>
<i>I4/mcm</i>	a=5.506, c=7.793 (V0=236,362, Z=4)	a=5.507 <sup>f</sup> , c=7.789 <sup>f</sup> a=5.500 <sup>e</sup> , c=7.812 <sup>e</sup> a=5.523 <sup>g</sup> , c=7.810 <sup>g</sup> a=5.507 <sup>d*</sup> , c=7.796 <sup>d*</sup>	0.000	Ti: (0,0,0.5) Sr: (0,0.5,0.25) O1: (0,0,0.25) O2: (0.241,0.471,0)	4.32	181.97
<i>P4/mbm</i>	a=5.504, c=3.899 (V0=118,110, Z=2)		0.017	Ti: (0,0,0.5) Sr: (0.5,0,0) O1: (0,0,0) O2: (0.264,0.235,0.5)	4.32	182.64
<i>P4mm</i>	a=3.881, c=3.911 (V0=59.116, Z=1)		0.148	Ti: (0, 0,0.997) Sr: (0.5,0.5,0.497) O1: (0,0,0.494) O2: (0,0.5,0.994)	4.23	182.63
<i>Cmcm</i>	a=7.767, b=7.804, c=7.782 (V0=471.690, Z=8)	a=7.81 <sup>g</sup> , b=c=7.81 <sup>g</sup>	0.094	Ti: (0.25,0.25,0) Sr1: (0,0.996,0.25) Sr2: (0,0.497,0.25) O1: (0.264,0,0) O2: (0,0.235,0.021) O3: (0.272,0.2505,0.25)	4.22	181.90
<i>Pnma</i>	a=5.762 b=7.485, c=5.507 (V=237,509, Z=4)		140.05	Ti: (0,0,0.5) Sr:(0.079,0.25,0.978) O1:(0.304,0.057,0.708) O2:(0.493,0.25,0.137)	4.44	172.87

<sup>a</sup>Reference<sup>39</sup>. <sup>b</sup>Reference<sup>40</sup>. <sup>c</sup>Reference<sup>41</sup>. <sup>d</sup>Reference<sup>42</sup>. <sup>e</sup>Reference<sup>43</sup>. <sup>f</sup>Reference<sup>44</sup>. <sup>g</sup>Reference<sup>22</sup>. (\*) valeurs Expérimentales

Etant donné que les transitions de phase des structures pérovskites dans le STO sont des exemples typiques des systèmes dispilacifs, il est intéressant de déterminer les transitions de phase sous pression correspondantes. Selon les lois de la thermodynamique, tous les systèmes chimiques tendent naturellement vers un minimum des états d'énergie libre de Gibbs qui est une mesure de l'énergie chimique. L'énergie libre de Gibbs, à une pression et température donnée est exprimée par [38].

$$G = U + PV - TS \quad (\text{V-1})$$

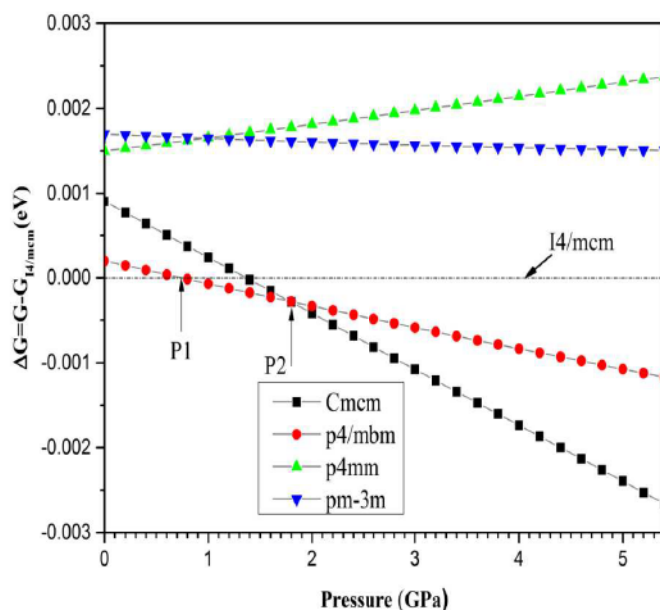
Ici,  $U$  est l'énergie interne,  $P$  est la pression,  $V$  est le volume,  $T$  est la température et  $S$  est l'entropie. En général, la pression de transition de phase à l'équilibre est déterminée par le calcul des courbes de  $G$  des deux phases et la recherche de la tangente commune, qui est difficile à calculer avec précision. L'énergie libre de Gibbs  $G(P)$  en fonction de la pression est donnée par:

$$G(p) = E_0 + \frac{B_0 V_0}{B'-1} \left[ \left( 1 + \frac{B'}{B_0} P \right)^{(B'-1)/B'} - 1 \right] \quad (\text{V-2})$$

Où  $E_0$  est l'énergie d'équilibre,  $V_0$  est le volume de la maille unitaire à la pression zéro,  $B_0$  désigne le module de compressibilité et  $B'$  sa première dérivée à la pression  $P = 0$  Gpa. Puisque nous envisageons seulement la limite à température zéro dans nos calculs, l'énergie libre de Gibbs devient égale à l'enthalpie exprimée par :

$$H = E_{Total} + PV \quad (\text{V-3})$$

Nous avons calculé l'enthalpie du SrTiO<sub>3</sub> correspondant aux structures Pm-3m, I4/mcm, P4/mbm, P4mm and Cmcm. La figure V.2 montre la différence d'énergie libre de Gibbs en fonction de la pression, où la phase I4/mcm est prise comme référence. A une pression donnée, une structure stable est celle où l'enthalpie présente la plus faible valeur possible et les pressions de transition sont calculées aux points des enthalpies où les phases sont égales.



**Figure V.2.** Variations de l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G$  (eV) pour les différentes phases du  $\text{SrTiO}_3$ . (L'énergie libre de Gibbs de référence est fixée pour la phase I4/mcm).

On peut remarquer que les deux structures Pm-3m et P4mm ne sont stables dans aucune gamme de pression. En outre, les calculs FP-LAPW reproduisent la hiérarchie correcte pour l'énergie des différentes phases. Les résultats principaux des calculs d'enthalpie montrent que le composé  $\text{SrTiO}_3$  se transforme de la structure I4/mcm à la structure P4/mbm à une pression  $P1 = 0,73$  GPa et à la structure Cmcm à  $P2 = 1,77$  GPa. Selon la figure V.2, on constate également l'existence d'autres points critiques de pressions. Ainsi, le passage entre les phases Pm-3m et P4mm apparaît à une pression égale à 1,2 GPa alors que celui entre Cmcm et I4/mcm apparaît à 1,4 GPa. D'une manière cohérente il s'agit d'un changement de la symétrie du réseau cristallin sous l'effet de la pression (cubique, tétragonale, orthorhombique). Il s'agit d'une séquence de transitions continues thermodynamiquement possible à partir de la cubique ensuite la tétragonale, et finalement l'orthorhombique.

### V-3.3. Propriétés électroniques

Pour montrer l'effet du potentiel (TB-MBJ) dans nos calculs, nous nous sommes intéressés à la description des propriétés électroniques de cette pérovskite. La figure V.3 présente les bandes de l'énergie pour les cinq phases stables du SrTiO<sub>3</sub> calculées avec les paramètres d'équilibre du réseau. Les écarts des bandes interdites d'énergie (gaps) calculées pour les points de hautes symétries sont résumés dans le tableau V.2, conjointement avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles [4, 12,45-48].

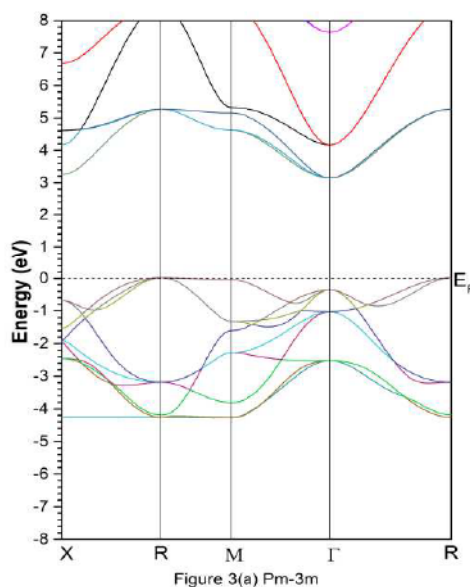
**Tableau V.2.** Bandes interdites de l'énergie (eV) aux points de haute symétrie pour les structures cubique, tétragonale, et l'orthorhombique du SrTiO<sub>3</sub>.

Phase	Type de bande	points de symétrie	Gap d'énergie (eV)	Autres travaux (eV)
Pm-3m	Direct gap	$R \rightarrow R$	5.25	4.77 <sup>4</sup>
		$M \rightarrow M$	4.67	4.12 <sup>4</sup>
		$\Gamma \rightarrow \Gamma$	3.50	3.75 <sup>46*</sup> , 3.47 <sup>45</sup>
	Indirect gap	$R \rightarrow \Gamma$	3.13	3.91 <sup>47</sup> , 3.25 <sup>46*</sup> , 3.07 <sup>45</sup> , 3.57 <sup>47</sup> , 3.04 <sup>48</sup>
I4/mcm	Direct gap	$\Gamma \rightarrow \Gamma$	2.88	2.21 <sup>45</sup> , 4.03 <sup>12</sup>
		$X \rightarrow X$	3.29	
		$P \rightarrow P$	4.49	
P4/mbm	Indirect gap	$X \rightarrow \Gamma$	2.95	1.97 <sup>45</sup> , 3.72 <sup>12</sup>
	Direct gap	$A \rightarrow A$	4.41	
		$\Gamma \rightarrow \Gamma$	2.90	
P4mm	Indirect gap	$Z \rightarrow Z$	2.90	
		$Z \rightarrow \Gamma$	2.79	
	Direct gap	$A \rightarrow A$	5.27	
		$\Gamma \rightarrow \Gamma$	3.46	
Cmcm	Indirect gap	$R \rightarrow R$	4.68	
		$A \rightarrow \Gamma$	3.09	
		$\Gamma \rightarrow R$	3.16	
	Direct gap	$Z \rightarrow Z$	3.28	
		$Y \rightarrow Y$	3.34	
Indirect gap	$\Gamma \rightarrow \Gamma$	3.19		
	$Z \rightarrow Y$	3.33		
		$Y \rightarrow \Gamma$	3.23	

(\*) Données Expérimentales.

### V-3.3.1. Structures de bandes

La structure de bande électronique du SrTiO<sub>3</sub> dans la phase cubique Pm-3m est illustrée par Figure V.3 (a). Il est clair que la bande interdite qui apparaît entre la bande de valence supérieure au point de R et au bas de la bande de conduction au point de  $\Gamma$  a un gap indirect. Le profil global de la structure de bandes est qualitativement analogue à celle obtenue par des études antérieures [45-47]. La bande interdite calculée du point R au point  $\Gamma$  est de 3,13 eV tandis que la plus petite largeur de bande directe du point  $\Gamma$  au point  $\Gamma$  est de 3,50 eV.



**Figure V.3.(a).** Structure des bandes de la phase Pm-3m.

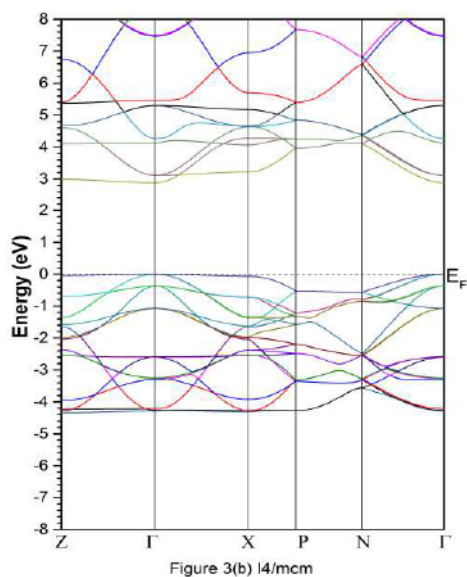


Figure V.3.(b). Structure des bandes de la phase I4/mcm.

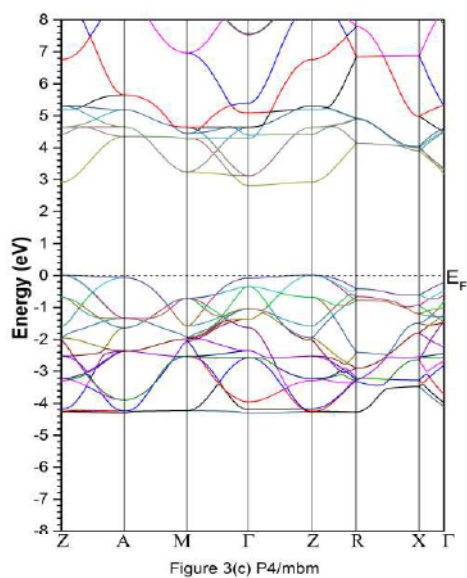


Figure V.3.(c). Structure des bandes de la phase P4/mbm.

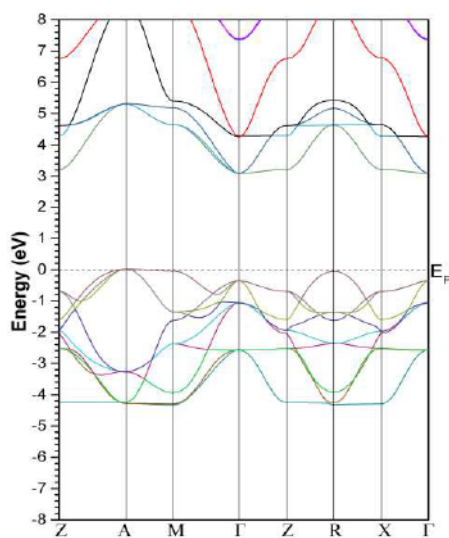


Figure V.3.(d). Structure des bandes de la phase P4mm.

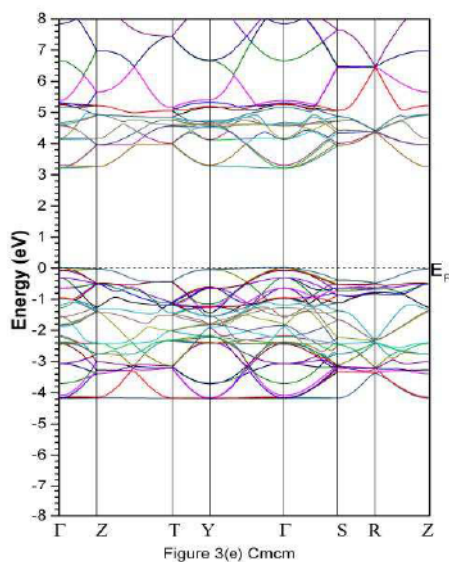


Figure V.3.(e). Structure des bandes de la phase Cmcm.

Ces valeurs calculées sont en bon accord avec la valeur expérimentale de 3,25 eV pour le gap indirect [46]. Ces résultats nous amènent à dire que l'utilisation de l'approximation (TB-MBJ) [48] dans nos calculs améliore considérablement les valeurs calculées de la largeur des bandes interdites par rapport travaux précédents réalisés sur la base de la FP-LAPW. Pour la phase tétragonale I4/mcm, une bande interdite directe de 2,88 eV à  $\Gamma \rightarrow \Gamma$  est trouvé, ce qui est en accord avec les résultats théoriques disponibles [45] illustrés dans le tableau V.2. Pour la phase P4/mbm, le gap indirect de 2,79 eV à  $Z \rightarrow \Gamma$  a été obtenu. Nous avons obtenus des bandes interdites directes de 3,19 eV à  $\Gamma \rightarrow \Gamma$  pour la Cmc. Notez que pour les structures Cmc, P4/mbm et P4mm, nous n'avons pas de données expérimentales ou théoriques disponibles pour la comparaison.

### V-3.3.2. Densités d'états

La Figure V.4 montre les densités d'états pour les cinq phases étudiées du SrTiO<sub>3</sub>. On remarque que les cinq phases ont des densités d'états similaires avec des pics pointus dans les bandes de valence et de conduction. L'origine de ces pics peut être facilement déduite des densités des états partielles (figure V.4 (a,b,c,d,e)). Les bandes supérieures de valence sont composés principalement de O 2p avec une faible contribution des états 3d pour le titane (Ti) dans la gamme allant de 0 à -5 eV. Les bandes de conduction inférieures sont principalement constituées des états 3d du Ti, avec une petite contribution provenant de l'oxygène de l'état 2p.

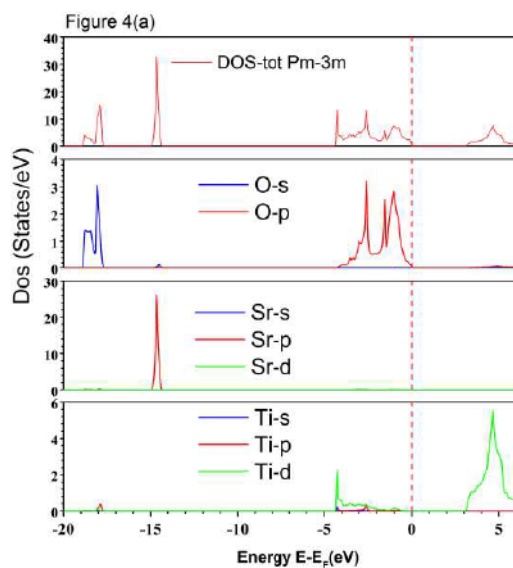


Figure V.4.(a). Densités d'états de la phase Pm-3m.

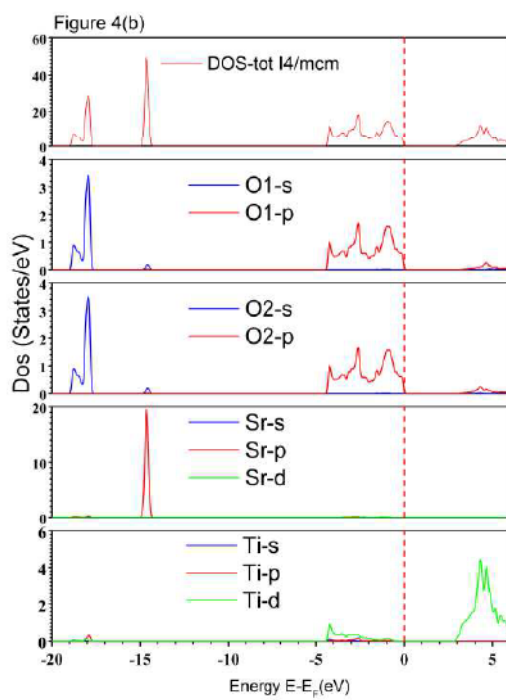


Figure V.4 (b). Densités d'états de la phase I4/mcm.

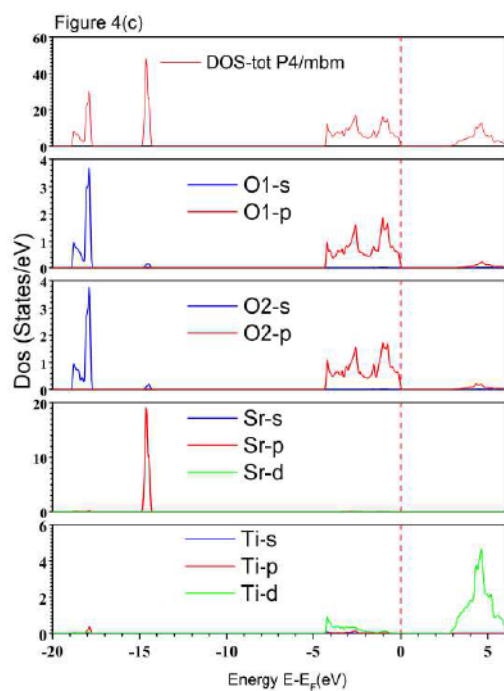


Figure V.4.(c). Densités d'états de la phase P4/mbm du SrTiO3.

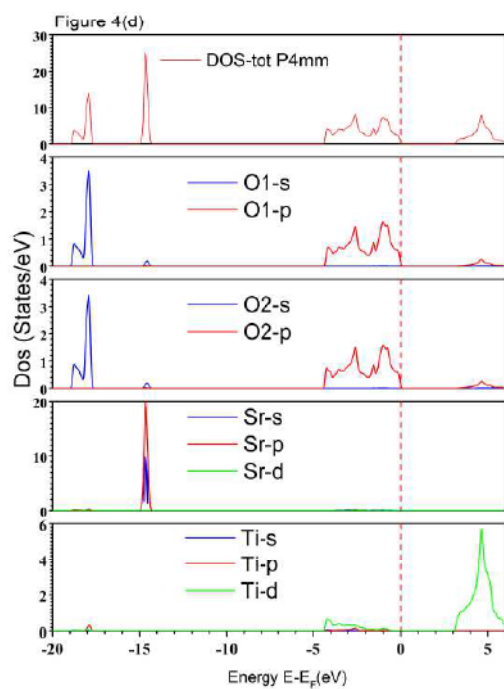
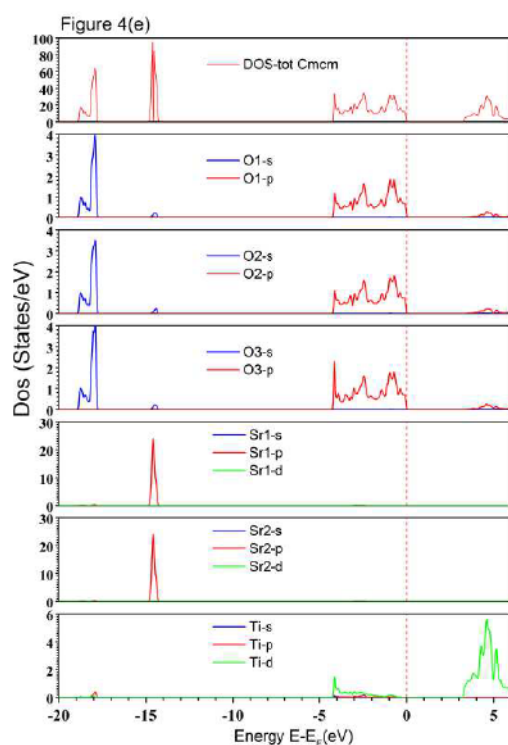


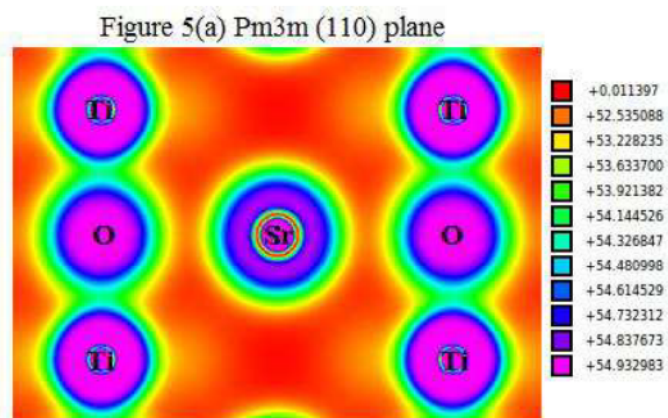
Figure V.4.(d). Densités d'états de la phase P4mm du SrTiO3.



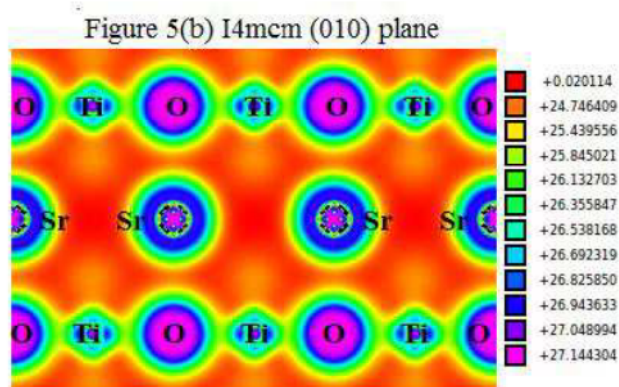
**Figure V.4.(e).** Densités d'états de la phase P4mm du SrTiO<sub>3</sub>.

### V-3.3.3. Densités de charge

Les densités de charges calculées pour les différentes phases du SrTiO<sub>3</sub> sont données dans la figure V.5. Toutes les densités ont été calculées dans le plan (110) pour les phases Pm-3m, P4mm, Cmc et dans le plan (010) pour les phases I4/mcm, P4/mbm, respectivement. Nous pouvons voir que la liaison dans ces structures est de nature mixte. La région de charge bien reliée entre les atomes Ti et O indiquent l'existence d'une liaison covalente forte entre les atomes Ti-O dues essentiellement à hybridation des états Ti-3d et O-2p. Cette nature covalente de ce matériau a été jugée essentielle pour la ferroélectricité dans les pérovskites. Toute en opposé, les surfaces iso électroniques autour d'ions Sr sont sphériques; donc ces atomes sont liés principalement par des interactions ioniques.



**Figure V.5.(a).** Tracé des contours de la densité de charge électronique de la phase Pm-3m du SrTiO<sub>3</sub>.



**Figure V.5.(b).** Tracé des contours de la densité de charge électronique de la phase I4/mcm du SrTiO<sub>3</sub>.

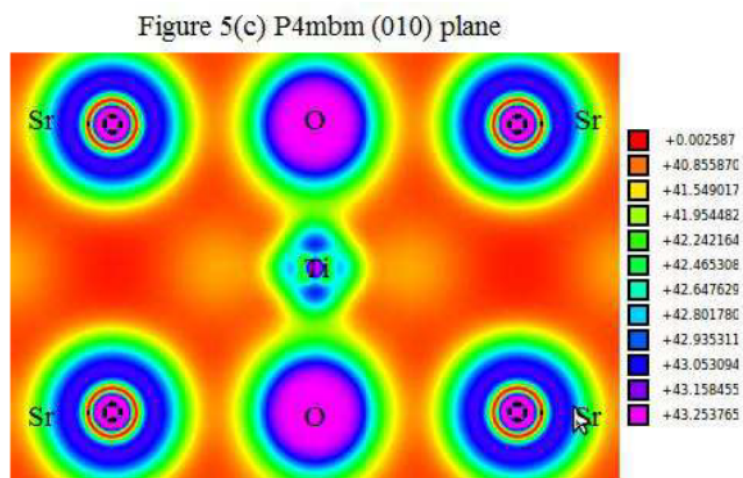


Figure V.5.(c). Tracé des contours de la densité de charge électronique de la phase P4/mbm du  $\text{SrTiO}_3$

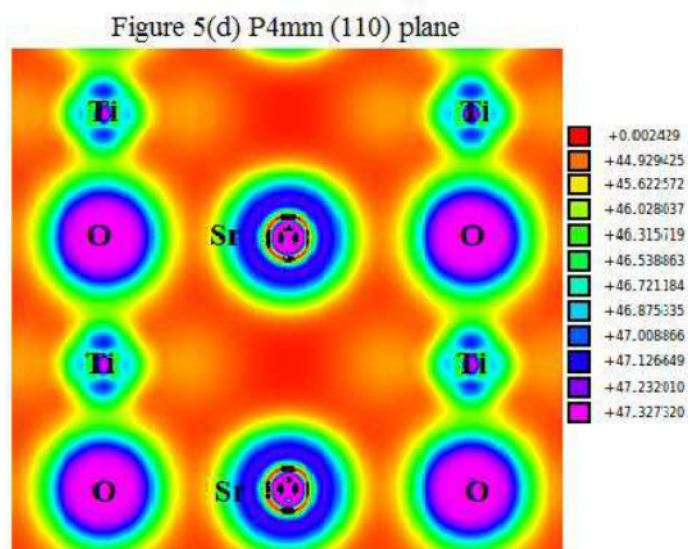
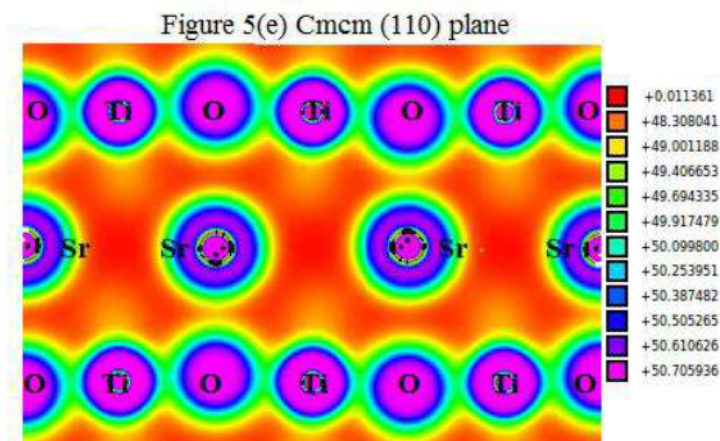


Figure V.5.(d). Tracé des contours de la densité de charge électronique de la phase P4mm du  $\text{SrTiO}_3$



**Figure V.5.(e).** Tracé des contours de la densité de charge électronique de la phase Cmcm du SrTiO<sub>3</sub>

#### V-3.3.4. Effet de la pression sur la largeur de la bande interdite

Dans la conception des capteurs à base de matériaux pérovskites, il est toujours important d'étudier leurs comportements sous l'effet des variations de certaines grandeurs tel que la pression ou la température. Ces grandeurs présentent soit des grandeurs d'influences indésirables dont il faut réduire ou éliminer l'effet, soit des mesurandes (grandeurs à mesurées par le capteur) dont on cherche à caractériser.

Les pérovskites et leurs alliages introduits un rôle important dans la conception des propriétés des matériaux pour les capteurs en sélectionnant juste le type de matériau et l'alliage approprié.

Les structures de bandes de ces pérovskites ne révèlent pas seulement les propriétés physiques et électroniques, mais aussi leur rôle essentiel dans les dispositifs électroniques. Dans cette partie nous allons voir l'effet de la pression sur la largeur de la bande interdite de la pérovskite SrTiO<sub>3</sub>. Les calculs des propriétés électroniques de ce composé ont été effectués pour les variations du gap en fonction de la pression allant de 0 GPa jusqu'à 70 GPa dans certaines directions de hautes symétries de la zone de Brillouin ( $\Gamma - \Gamma$ ) de la phase I4/mcm, ( $Z - \Gamma$ ) de la phase P4/mbm et ( $\Gamma - \Gamma$ ) de la phase Cmcm, respectivement.

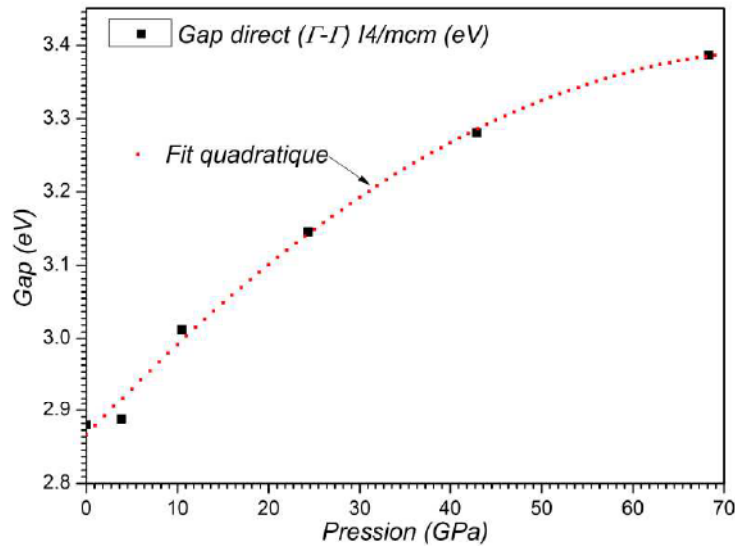
Afin d'établir le lien entre les variations du volume et la pression, et on utilisant les valeurs calculées du module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée première  $B'$  nous avons utilisé l'équation de Murnaghan [59].

$$P = \frac{B_0}{B'} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] \quad (\text{V-4})$$

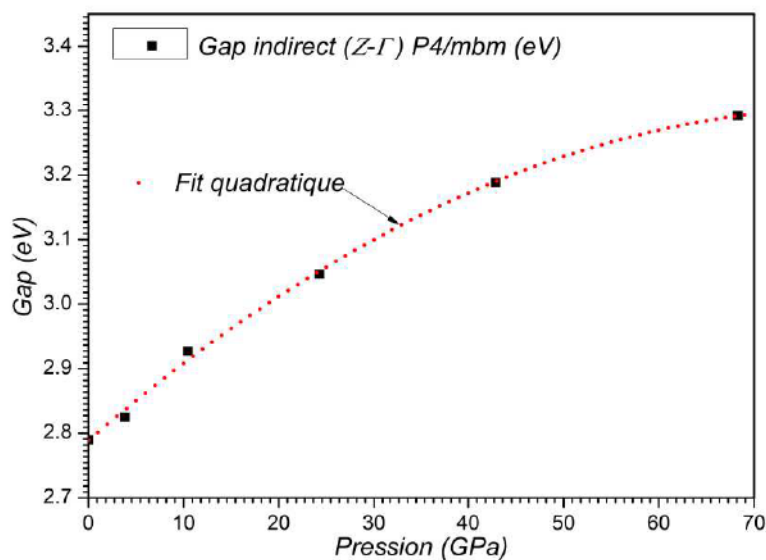
Où  $V_0$  représente le volume à pression 0 GPa et  $V$  le volume à pression  $P$ .

Cette gamme de pression allant de 0 GPa jusqu'à 70 GPa est justifiée tout simplement par les points des volumes établies dans les optimisations de chaque phase avec ajustement des énergies.

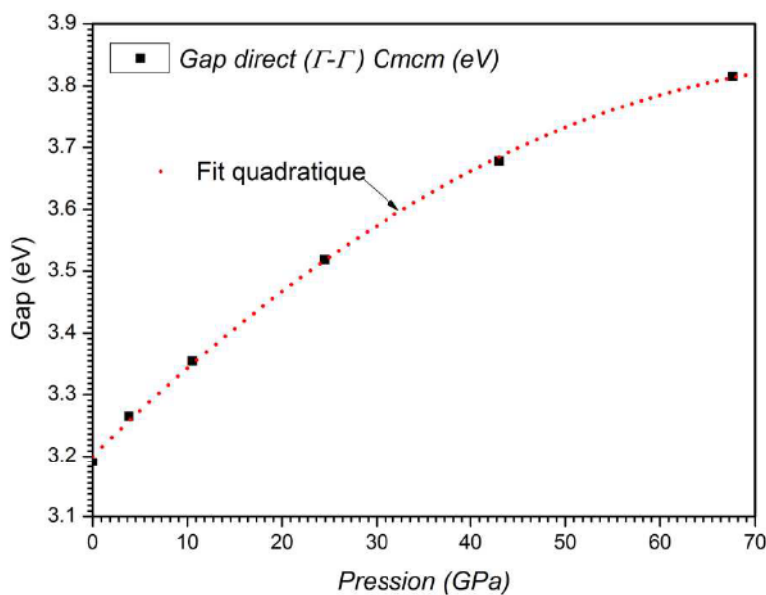
Nous donnons maintenant plus d'éclaircissement sur la dépendance de la pression de certaines largeurs de bande d'énergie directe et indirecte des trois phases I4/mcm, P4/mbm et Cmcm. Les résultats de nos calculs du gap en fonction de la pression sont représentés sur les figures Figure V.6 (a, b, c) pour ces trois phases, respectivement.



**Figure V.6.(a).** Largeur de la bande interdite directe ( $\Gamma - \Gamma$ ) en fonction de la pression pour la phase I4/mcm du  $\text{SrTiO}_3$ .



**Figure V.6.(b).** Largeur de la bande interdite ( $Z-\Gamma$ ) en fonction de la pression pour la phase P4/mbm du SrTiO<sub>3</sub>.



**Figure V.6.(c).** Largeur de la bande interdite directe ( $\Gamma-\Gamma$ ) en fonction de la pression pour la phase Cmc21 du SrTiO<sub>3</sub>.

Au vu de ces figures, on voit que les différentes bandes interdites présentent le même type de réaction lorsque la pression augmente. Les coefficients dérivés de la pression sont obtenues par ajustement (fit) de la largeur de bande interdite d'énergie par rapport à la courbe de pression avec l'expression quadratique suivante :

$$E_g(P) = E_g(0) + aP + bP^2 \quad (\text{V-5})$$

Où  $E_g$  est la largeur de bande interdite en (eV),  $P$  est la pression en (GPa), et  $a$  et  $b$  sont les coefficients de pression linéaires et quadratiques, respectivement représentés comme suite.

$$a = \partial E_g / \partial P \quad \text{et} \quad b = \partial^2 E_g / \partial P^2 \quad (\text{V-6})$$

Les coefficients de pression linéaires et quadratiques ( $a$  et  $b$ ) de la largeur de bande interdite d'énergie, des trois phases I4/mcm, P4/mbm et Cmcm sont répertoriés dans le tableau V-3.

**Tableau V.3.** Coefficients linéaires et quadratiques de la bande interdite d'énergie, des trois phases I4/mcm, P4/mbm et Cmcm du SrTiO<sub>3</sub>.

	I4/mcm ( $\Gamma - \Gamma$ ),	P4/mbm ( $Z - \Gamma$ )	Cmcm ( $\Gamma - \Gamma$ )
$E_g(0)(eV)$	2.86572	2.78874	3.20054
$a (eV/GPa^{-1})$	0.0134582	0.0127134	0.0150927
$b (eV/GPa^{-2})$	-0.0000856547	-0.0000783621	-0.0000892639

Nous constatons que les coefficients de pression de seconds ordres calculés sont considérablement faibles. Ainsi, la dépendance du gap de la pression peut prendre une moyenne linéaire. Nous nous sommes au courant d'aucune mesure expérimentale ou de calcul théorique des coefficients dérivés de pression de ce composé dans les littératures

qui existent jusqu'à présent. Ainsi, nos résultats peuvent servir de prédiction pour les recherches futures.

### V-3.4. Propriétés élastiques

Les constantes élastiques sont des paramètres très importants qui décrivent la réponse à une contrainte macroscopique appliquée. La dépendance de ces constantes élastiques de la pression assume notamment la stabilité structurale.

Ces constantes élastiques sont définies par le moyen du développement de Taylor de l'énergie totale. L'énergie d'un système à contrainte est exprimée par la relation suivante [49-51]:

$$U(V, \varepsilon) = U(V_0, 0) + V_0 \left[ \sum_i \tau_i \varepsilon_i \xi_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} C_{ij} \varepsilon_i \xi_i \varepsilon_j \xi_j \right] \quad (\text{V-7})$$

Où  $U(V_0, 0)$  est l'énergie du système sans contraintes avec le volume d'équilibre  $V_0$ ,  $\tau_i$  est un élément du tenseur des contraintes et  $\xi_i$  est un facteur qui est pris en considération par l'index Voigt.

Il existe trois composantes indépendantes ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ ), six ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$  et  $C_{66}$ ) et neuf ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{23}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{55}$  et  $C_{66}$ ) des constantes élastiques pour les structures cubique, tétragonale et orthorhombique, respectivement. Avec ces valeurs des constantes élastiques, il est possible de calculer des propriétés élastiques et mécaniques intéressantes des différents cristaux.

Cependant les matériaux préparés sont en général des poly cristallins, et il est donc important d'évaluer le module d'élasticité correspondant à l'espèce poly cristalline.

Pour ce faire, nous avons appliqué l'approximation de Voigt-Reuss-Hill (VRH) couramment utilisé [52]. Dans cette approximation, le module de compressibilité  $B$  et le module de cisaillement  $G$  pour les différentes phases sont définies comme suit.

**V-3.4.1. Phase cubique**

Pour les cristaux cubiques, il existe trois constantes élastiques indépendants. L'exigence de la stabilité mécanique dans un cristal cubique conduit à des limites suivantes sur les constantes d'élasticité [4].

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0 \text{ and } C_{12} < B < C_{11} \quad (\text{V-8})$$

**Tableau V.4.** Calcul des constantes d'élasticités ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ ) en (GPa), des modules ( $B_v$ ,  $B_R$ ,  $B_H$ ) et ( $G_v$ ,  $G_R$ ,  $G_H$ ) en (GPa) dans l'approximation de Voigt-Reuss-Hill, du facteur de Poisson ( $\nu$ ), du module de Young ( $E$ ) en (GPa), du rapport ( $B/G$ ), la constante de Lamé ( $\lambda$ ) et pourcentage d'anisotropie ( $A_G$ ) de la phase  $Pm-3m$  du  $SrTiO_3$ .

Constantes	$Pm-3m$	Autres résultats Théo et exp.
$C_{11}$	346.86	317.2 <sup>[53]*</sup> , 351.4 <sup>[43]</sup> , 366.1 <sup>[22]</sup> , 348.2 <sup>[58]*</sup> , 348.7 <sup>[44]</sup>
$C_{12}$	100.61	102.5 <sup>[53]*</sup> , 113 <sup>[43]</sup> , 91.39 <sup>[22]</sup> , 100.6 <sup>[58]*</sup> , 102.5 <sup>[44]</sup>
$C_{44}$	113.77	123.5 <sup>[53]*</sup> , 137.3 <sup>[43]</sup> , 102.20 <sup>[22]</sup> , 114.1 <sup>[44]</sup>
$B$	182.7	
$B_v$	182.69	182.96 <sup>[22]</sup>
$G_v$	117.512	116.26 <sup>[22]</sup>
$B_R$	182.69	182.96 <sup>[22]</sup>
$G_R$	117.33	113.86 <sup>[22]</sup>
$B_H$	182.69	183 <sup>[54,37]*</sup> , 184 <sup>[43]</sup> , 193 <sup>[43]</sup> , 182.96 <sup>[22]</sup> , 184.5 <sup>[44]</sup>
$G_H(\mu)$	117.42	115.06 <sup>[22]</sup> , 113 <sup>[41]*</sup> , 117.6 <sup>[44]</sup>
$E$	290.11	329.59 <sup>[22]</sup>
$\nu$	0.235	0.1998 <sup>[22]</sup>
$B/G$	1.555	1.590 <sup>[22]</sup>
$A_G$	0.0007	

(\*) Valeurs Expérimentales.

Les modules de compressibilité et de cisaillement peuvent être estimés comme suite :

$$B_{Voigt} = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (\text{V-9})$$

$$B_{Reuss} = (3S_{11} + 6S_{12})^{-1} \quad (\text{V-10})$$

$$B_{Hill} = \frac{1}{2}(B_{Voigt} + B_{Reuss}) \quad (\text{V-11})$$

$$G_{Voigt} = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 \quad (\text{V-12})$$

$$G_{Reuss} = 5(4S_{11} - 4S_{12} + 4S_{44})^{-1} \quad (\text{V-13})$$

$$G_{Hill} = \frac{1}{2}(G_{Voigt} + G_{Reuss}) \quad (\text{V-14})$$

Où  $S = C^{-1}$ .

Dans ce travail, les constantes d'élasticités ainsi que d'autres propriétés mécaniques ont été calculées avec l'approximation GGA-PBEsol. Le tableau V.4. montre ces paramètres calculés et illustrés avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux pour la phase cubique Pm-3m du SrTiO<sub>3</sub>. Les critères de stabilité de l'équation (V-8) sont totalement vérifiés car les constantes élastiques et le module de compressibilité obéissent aux conditions de la stabilité mécanique, ce qui justifie la stabilité mécanique de cette phase cubique.

Nos résultats à pression zéro sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques. En particulier si l'on considère les différences importantes observées entre les mesures effectuées dans différents conditions ou même calculées par différentes méthodes. Nos constantes d'élasticité ainsi que le module compressibilité ( $C_{11}=346.86$  GPa,  $C_{12}= 100.61$  GPa ,  $C_{44}=113.77$  GPa et  $B =182.69$  GPa ) semblent être très près du reste des constantes élastiques mesurées expérimentalement ( $C_{11}=348.2$  GPa,  $C_{12}= 100.6$  GPa ,  $C_{44}=123.5$  GPa et  $B=183$  GPa ) dans les travaux [37,53,54 ,58].

#### V-3.4.2.Phase tétragonale

Pour les cristaux quadratiques, les six constantes élastiques indépendantes devraient satisfaire les critères de stabilité bien connues [36].

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0, C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0, \\ 2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13} > 0, \text{ and } \frac{1}{3}(C_{12} + 2C_{13}) < B < \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{33}) \quad (\text{V-15})$$

Les modules de compressibilité et de cisaillement peuvent être estimés comme suite

$$B_{Voigt} = \frac{1}{9}(2C_{11} + C_{33}) + \frac{2}{9}(C_{12} + 2C_{13}) \quad (\text{V-16})$$

$$B_{Reuss} = [(2S_{11} + S_{33}) + 2(S_{12} + 2S_{13})]^{-1} \quad (\text{V-17})$$

$$B_{Hill} = \frac{1}{2}(B_{Voigt} + B_{Reuss}) \quad (\text{V-18})$$

$$G_{Voigt} = \frac{1}{15}(2C_{11} + C_{33} - C_{12} - 2C_{13}) + \frac{1}{5}(2C_{44} + C_{66}) \quad (\text{V-19})$$

$$G_{Reuss} = 15[4(2S_{11} + S_{33}) - 4(S_{12} + 2S_{13}) + 3(2S_{44} + S_{66})]^{-1} \quad (\text{V-20})$$

$$G_{Hill} = \frac{1}{2}(G_{Voigt} + G_{Reuss}) \quad (\text{V-21})$$

Le tableau V.5. présente les constantes élastiques  $C_{ij}$ , le module de Young  $E$  ainsi que les modules de compressibilité  $B$  et de cisaillement  $G$  dans l'approximation de Voigt-Reuss-Hill avec d'autres résultats théoriques. Avec ces valeurs pour les constantes élastiques, il est possible de calculer les propriétés élastiques et mécaniques utiles pour le matériau considéré. Toutes les constantes  $C_{ij} > 0$ ,  $C_{12}$  est inférieure  $C_{11}$ ,  $C_{13}$  est au-dessous de la moyenne de  $C_{11}$  et  $C_{33}$ . Le module  $B$  reste inférieur à la valeur de  $\frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{33})$  est supérieure à celle  $\frac{1}{3}(C_{12} + 2C_{13})$  pour toutes les phases étudiées. Ceci montre que toutes les conditions de stabilité sont satisfaites et que ces phases tetragonales sont mécaniquement stables. Les valeurs calculées dans le tableau V.5. sont en bon accord avec les résultats présentées notamment les constantes ( $C_{11}, C_{12}, C_{33}, C_{44}, B, G$ ) qui ne semblent pas être trop éloignées du reste des constantes élastiques des travaux [22,44]. Notons toutes fois qu'aucun résultat expérimental n'existe pour ces phases étudiées.

**Tableau V.5.** Calcul des constantes d'élasticités ( $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}, C_{66}$ ) en (GPa), des modules ( $B_V, B_R, B_H$ ) et ( $G_V, G_R, G_H$ ) en (GPa) dans l'approximation de Voigt-Reuss-Hill, du facteur de Poisson ( $\nu$ ), du module de Young ( $E$ ) en (GPa), du rapport ( $B/G$ ), la constante de Lamé ( $\lambda$ ) et le pourcentage d'anisotropie ( $A_G$ ) des phases tétraogonales  $I4/mcm, P4/mbm, p4mm$  du  $SrTiO_3$ .

Constantes	$I4/mcm$	$P4/mbm$	$p4mm$	Autres résultats
$C_{11}$	319.68	337.77	367.79	226.5 <sup>[44]</sup> , 315.46 <sup>[22]</sup>
$C_{12}$	94.20	110.09	119.024	-0.8 <sup>[44]</sup> , 104.2 <sup>[22]</sup>
$C_{13}$	114.01	107.05	109.77	175 <sup>[44]</sup> , 132.3 <sup>[22]</sup>
$C_{33}$	353.86	319.79	230.91	316.0 <sup>[44]</sup> , 416.03 <sup>[22]</sup>
$C_{44}$	111.91	113.59	112.51	103.1 <sup>[44]</sup> , 108.11 <sup>[22]</sup>
$C_{66}$	119.15	123.02	114.45	118.6 <sup>[44]</sup> , 43.8 <sup>[22]</sup>
$B$	181.97	182.64	182.63	
$B_V$	181.97	182.64	182.63	198.29 <sup>[22]</sup>
$G_V$	113.33	114.78	109.76	117.21 <sup>[22]</sup>
$B_R$	180.99	182.49	173.31	193.2 <sup>[22]</sup>
$G_R$	113.13	114.60	106.47	115.1 <sup>[22]</sup>
$B_H$	181.48	182.56	177.97	112.8 <sup>[44]</sup> , 195.75 <sup>[22]</sup>
$G_H(\mu)$	113.23	114.69	108.11	64.6 <sup>[44]</sup> , 116.15 <sup>[22]</sup>
$E$	281.20	284.50	269.73	
$\nu$	0.248	0.240	0.247	
$B/G$	1.60	1.59	1.64	
$A_G$	0.0008	0.0007	0.0151	

[22] valeurs données pour une pression de 6GPa pour la phase  $I4/mcm$

### V-3.4.3. Phase orthorhombique

Dans la symétrie orthorhombique, la stabilité mécanique sous pression nulle est jugée par les critères de stabilité suivants [55]:

$$\begin{aligned}
 &(C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) > 0, (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0, (C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0, C_{11} > 0, \\
 &C_{22} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{55} > 0, C_{66} > 0, (C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23}) > \\
 &0, \text{ et } \frac{1}{3}(C_{12} + C_{13} + C_{23}) < B < \frac{1}{3}(C_{11} + C_{22} + C_{33}), \quad \text{(V-22)}
 \end{aligned}$$

$$G_{Hill} = \frac{1}{2}(G_{Voigt} + G_{Reuss}) \quad (\text{V-23})$$

Il s'en suit pour les modules de compressibilité et de cisaillement.

$$B_{Voigt} = \frac{1}{9}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + \frac{2}{9}(C_{12} + C_{13} + C_{23})G_{Hill} = \frac{1}{2}(G_{Voigt} + G_{Reuss}) \quad (\text{V-24})$$

$$B_{Reuss} = [(S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23})]^{-1} \quad (\text{V-25})$$

$$B_{Hill} = \frac{1}{2}(B_{Voigt} + B_{Reuss}) \quad (\text{V-26})$$

$$G_{Voigt} = \frac{1}{15}(C_{11} + C_{22} + C_{33} - C_{12} - C_{13} - C_{23}) + \frac{1}{5}(2C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (\text{V-27})$$

$$G_{Reuss} = 15[4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{13} + S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})]^{-1} \quad (\text{V-28})$$

$$G_{Hill} = \frac{1}{2}(G_{Voigt} + G_{Reuss}) \quad (\text{V-29})$$

Dans le tableau V.6, nous présentons des constantes élastiques calculées  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{23}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{55}$ ,  $C_{66}$  ainsi que les autres paramètres élastiques. Ce tableau montre les résultats de ce travail à côté des résultats de Hachemi [22] et Jianping, et al. [44]. Un bon accord est trouvé entre nos résultats et ceux de ces travaux, le module de compressibilité obéit à la condition de stabilité car  $\frac{1}{3}(C_{12} + C_{13} + C_{23}) = 102.83 < B = 181.87 < \frac{1}{3}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) = 340.031$ , les  $C_{ij} > 0$  et toutes les conditions de stabilité de Beckstein [55] de l'équation V-22 sont satisfaites, il apparaît donc que cette phase orthorhombique Cmcm est mécaniquement stable.

**Tableau V.6.** Calcul des constantes d'élasticités ( $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{23}, C_{22}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}$ ) en (GPa), des modules ( $B_V, B_R, B_H$ ) et ( $G_V, G_R, G_H$ ) en (GPa) dans l'approximation de Voigt-Reuss-Hill, du facteur de Poisson ( $\nu$ ), du module de Young ( $E$ ) en (GPa), du rapport ( $B/G$ ), la constante de Lamé ( $\lambda$ ) et le pourcentage d'anisotropie ( $A_G$ ) de la phase orthorhombique Cmcm du SrTiO<sub>3</sub>.

Constantes	Cmcm	Autres résultats
$C_{11}$	331.24	338.76 <sup>[44]</sup> , 252.33 <sup>[22]</sup>
$C_{12}$	110.75	111.07 <sup>[44]</sup> , 87.90 <sup>[22]</sup>
$C_{13}$	91.73	102.16 <sup>[44]</sup> , 88.90 <sup>[22]</sup>
$C_{23}$	106.01	102.54 <sup>[44]</sup> , 153.75 <sup>[22]</sup>
$C_{22}$	354.72	339.79 <sup>[44]</sup> , 422.87 <sup>[22]</sup>
$C_{33}$	334.12	348.61 <sup>[44]</sup> , 292.27 <sup>[22]</sup>
$C_{44}$	111.76	114.02 <sup>[44]</sup> , 96.45 <sup>[22]</sup>
$C_{55}$	113.02	114.03 <sup>[44]</sup> , 29.91 <sup>[22]</sup>
$C_{66}$	114.27	123.08 <sup>[44]</sup> , -149.87 <sup>[22]</sup>
$B$	181.9	
$B_V$	181.9	168.49 <sup>[22]</sup>
$G_V$	137.60	87.60 <sup>[22]</sup>
$B_R$	181.83	181.32 <sup>[22]</sup>
$G_R$	114.97	38.15 <sup>[22]</sup>
$B_H$	181.87	184.30 <sup>[44]</sup> , 174.90 <sup>[22]</sup>
$G_H(\mu)$	126.29	117.57 <sup>[44]</sup> , 62.87 <sup>[22]</sup>
$E$	307.65	
$\nu$	0.218	
$B/G$	1.44	1.56 <sup>[44]</sup>
$A_G$	0.08959	

[22] valeurs données pour une pression de 16 GPa pour la phase Cmcm

Nous pouvons remarquer que la marge entre  $B_R$  et  $B_V$  est constante et faible, ce qui réduit la gamme d'erreur.

Les approximations de Voigt et de Reuss fournissent, en effet, une estimation du comportement élastique d'un matériau isotrope. Un tel milieu aurait un cisaillement

simple et constant, car  $G$ , est majoré par  $G_V$  et minoré par  $G_R$ . Ceci peut être vu dans les phases cubiques et tétraogonales ou la différence entre les deux modules de cisaillement est très faible.

D'après les résultats calculés à l'aide de l'approche Voigt-Reuss-Hill, on peut obtenir le rapport  $B/G$  qui est un indice de ductilité/fragilité du matériau, proposé par Pugh[56]. Un matériau est fragile si le rapport  $B/G$  est inférieur ou égale à 1.75. Les valeurs calculées de ce rapport est égales à  $B/G = 1.555$  pour la phase Pm-3m, à 1.60, 1.59, 1.64 pour les phases I4/mcm, P4/mbm, P4mm respectivement montrent que le matériau se trouve dans la limite de la fragilité pour toutes ces phases. Notons toutes fois que la phase orthorhombique Cmcm se trouve plus fragile que les précédentes phases avec une valeur du rapport  $B/G = 1.44$ .

Le module de Young ( $E$ ) est défini comme le rapport linéaire entre la contrainte et la déformation. Plus le module d'Young est grand plus le matériau est rigide. Si la valeur de  $E$  augmente, la nature covalente du matériau augmente également, il est donné par :

$$E = 9BG/(3B + G) \quad (\text{V-30})$$

Le coefficient de Poisson ( $\nu$ ), qui caractérise la stabilité du matériau est donné par :

$$\nu = (3B - 2G)/2(3B + G) \quad (\text{V-31})$$

Les valeurs du coefficient de Poisson qui peuvent être obtenues dans le cas d'un matériau parfaitement isotrope sont très proches de la valeur de Cauchy 0.25, ce qui représente un composant à caractère ionique-covalent. Les valeurs calculées du coefficient de Poisson sont  $\nu = 0.235, 0.248, 0.240, 0.247, 0.218$  pour les phases Pm-3m, I4/mcm, P4/mbm, P4mm et Cmcm respectivement. Ces valeurs sont proches de la valeur de Cauchy 0.25 ce qui montre ainsi que le composé  $\text{SrTiO}_3$  dans toutes les phases étudiées dans ce travail est un matériau isotrope à liaison ionique-covalent.

Un autre facteur important est le pourcentage d'anisotropie [57], dont le cisaillement est  $A_G$  défini comme:

$$A_G = (G_{Voigt} - G_{Reuss}) / (G_{Voigt} + G_{Reuss}) \quad (\text{V-32})$$

Ce facteur reflète la nature de l'isotropie du matériau quand il est proche du 0% ( $G_{Voigt} \approx G_{Reuss}$ ) ou la largeur de l'anisotropie lorsque la valeur de 100% lui est associée.

Les résultats de  $A_G$  présentés dans les trois tableaux pour toutes les phases sont proches du 0% ce qui confirme la nature d'isotropie chez la pérovskite  $\text{SrTiO}_3$ .

#### ***V-4. Application aux capteurs***

D'une façon générale, un capteur est défini comme étant l'élément qui détecte et traduit un certain type de grandeur de nature physique en grandeur électrique. L'entrée spécifique pourrait être la lumière, la chaleur, le mouvement, l'humidité, la pression, le son, une force, ou quelconques grandeurs d'autres phénomènes environnementaux. La sortie est généralement un signal électrique qui est converti en affichage lisible par l'être humain à l'emplacement du capteur ou par transmission électronique sur un réseau pour la lecture ou pour un traitement ultérieur.

Le capteur est caractérisé par une relation générale  $S=F(m)$  qui relie le mesurande  $m$  et sa réponse électrique  $S$ .

Un très grand nombre des matériaux pérovskites sont utilisés dans le domaine des applications technologiques de la réalisation et les conceptions des capteurs, on trouve parmi eux la pérovskite titanate de strontium  $\text{SrTiO}_3$  utilisée dans les capteurs à gaz et de l'oxygène dues à leurs propriétés de transport. Le zircono titanates de plomb PZT utilisé comme capteur de pression notamment dans les hydrophones et sondes échographiques....

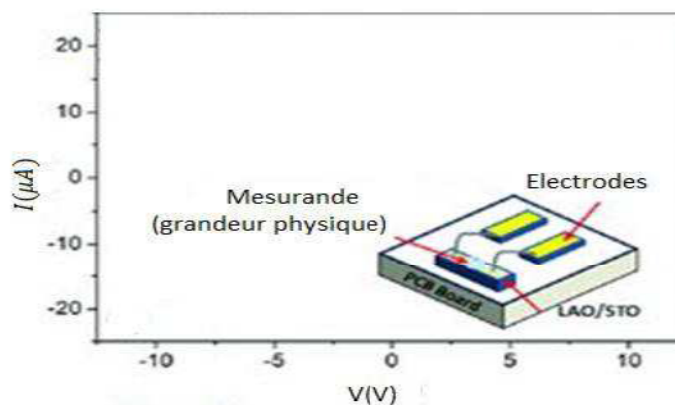
La relation  $S=F(m)$  entre mesurande et grandeur électrique n'est de cette forme que dans le cas idéal. En réalité, beaucoup d'autres éléments peuvent modifier la grandeur de la réponse du capteur  $S$ . La relation est de la forme  $S=F(m, g_1, g_2, \dots)$  où les  $g_i$  sont les grandeurs d'influences (parasites).

Parmi ces grandeurs d'influences on trouve :

- Température : modifications des caractéristiques électriques, mécaniques et dimensionnelles
- Pression, vibrations : déformations et contraintes pouvant altérer la réponse
- Humidité : modification des propriétés électriques (constante diélectrique ou résistivité). Dégradation de l'isolation électrique
- Champs magnétiques : création d'une fem d'induction pour les champs variables ou modifications électriques (résistivité) pour les champs statiques.
- Tension d'alimentation : lorsque la grandeur de sortie du capteur dépend de celle-ci directement (amplitude ou fréquence), elle est infectée par des ondulations additives.

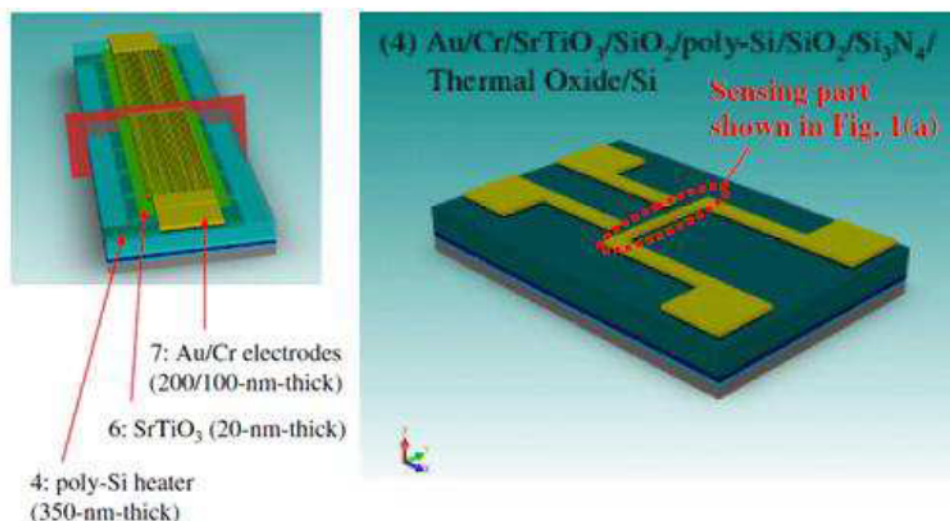
L'application du matériau  $\text{SrTiO}_3$  comme capteur d'oxygène impose que la pression est une grandeur d'influence, les travaux réalisés dans cette thèse s'appliqueront dans le contexte de l'élimination ou la réduction de son effet.

La configuration générale de la caractérisation d'un micro-capteur est illustrée dans la figure V.7.



**Figure V.7.** Caractérisation  $I(V)$  d'un micro-capteur

Les variations d'un mesurande dans un banc de mesure sont mesurées par détection des variations de la conductivité électrique, au moyen d'un champ électrique ou d'une tension de (1 V / mm par exemple), appliquée entre les électrodes de la surface du capteur.



**Figure V.8.** Schémas du capteur d'oxygène micro fabriqué [60].

Les propriétés de transport électronique de films à base SrTiO<sub>3</sub> (figure V.8) sont infectées non seulement par la variation du nombre de porteurs, mais aussi par la variation de la mobilité des porteurs, induite par l'adsorption ou la désorption de l'oxygène. En supposant que la concentration d'oxygène absorbée soit  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$  et le nombre d'électrons délivrés par la couche de SnO<sub>2</sub> ou SrTiO<sub>3</sub> de l'oxygène absorbé (densité d'électrons x nombre de réseaux unitaires équivalentes à la largeur de la couche de déplétion) soit  $1,25 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  [ $=10^9 \text{ cm}^{-2} \times (50\text{nm}/0,4\text{nm})$ ], 1/8,000 de l'oxygène absorbé doit être neutralisée par les électrons fournis par le matériau de détection. Par conséquent, 7999/8000 de l'oxygène absorbé doit être neutralisée par la polarisation ionique. Dans une telle situation, les électrons circulant en SrTiO<sub>3</sub> accompagnent d'un champ de polarisation résultant des déplacements ioniques, tels que le déplacement de  $\text{Ti}^{+4}$  et  $\text{O}^{2-}$  dans un octaèdre de  $\text{TiO}_6$ .

Les variations de la conductivité électrique en tant que méthode pour l'évaluation des propriétés de transport du SrTiO<sub>3</sub> peuvent être également adaptées à des applications à haute température comme capteurs d'oxygène.

#### ***V-4.1. Conductivité électrique.***

La conductivité électrique est l'inverse de la résistivité électrique. Elle correspond à la conductance d'une portion de matériau de longueur et de section bien définis. Elle est mesurée en S.m<sup>-1</sup> (siemens par mètre), ou par (Ω.m)<sup>-1</sup>. Cette conductivité provient du passage d'électrons (de concentration  $n$ ) dans la bande de conduction.

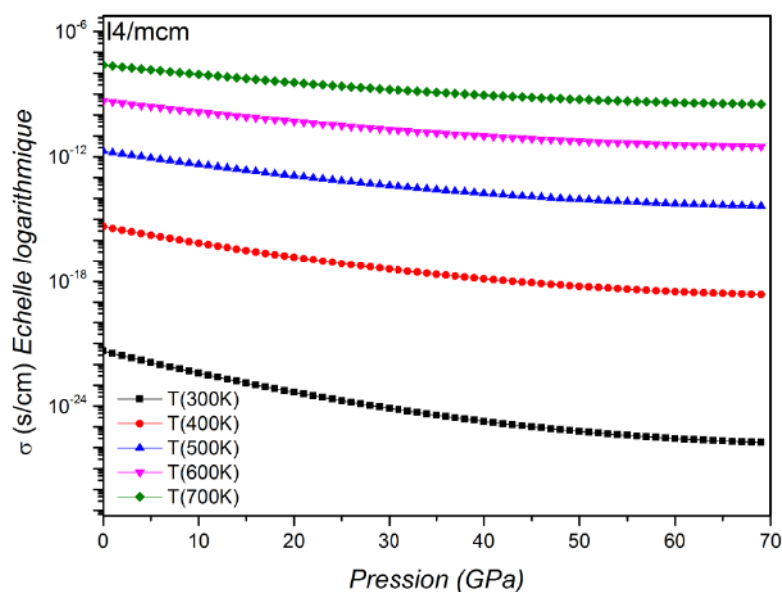
$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (\text{V-33})$$

Le composé est comme un matériau semi-conducteur pour le cas de la conductivité électrique en courant continu, exprimée par la relation [61]:

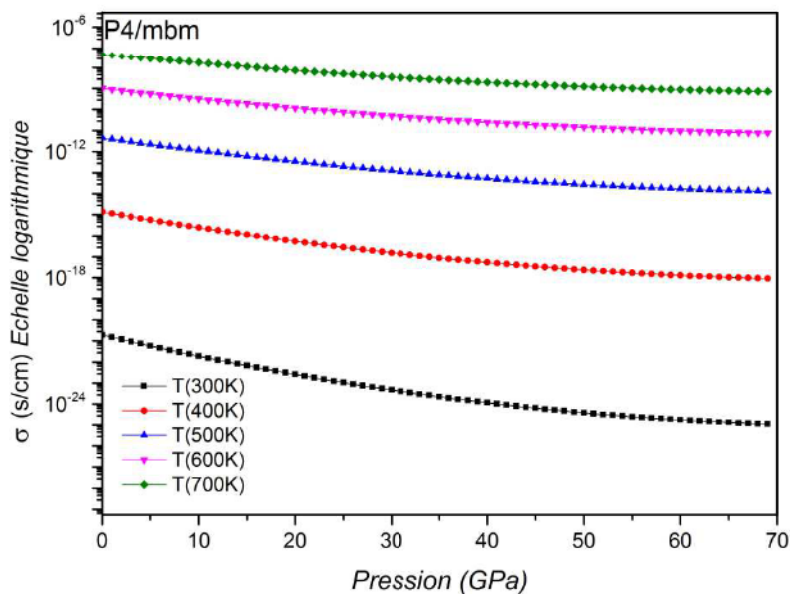
$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) \quad (\text{V-34})$$

Ou,  $\sigma_0$  est un facteur pré-exponentiel,  $k=1,38 \cdot 10^{-23}$  J.K<sup>-1</sup> est la constante de Boltzmann,  $E_g$  est l'énergie de la bande interdite (gap) du matériau et  $T$  est la température en K.

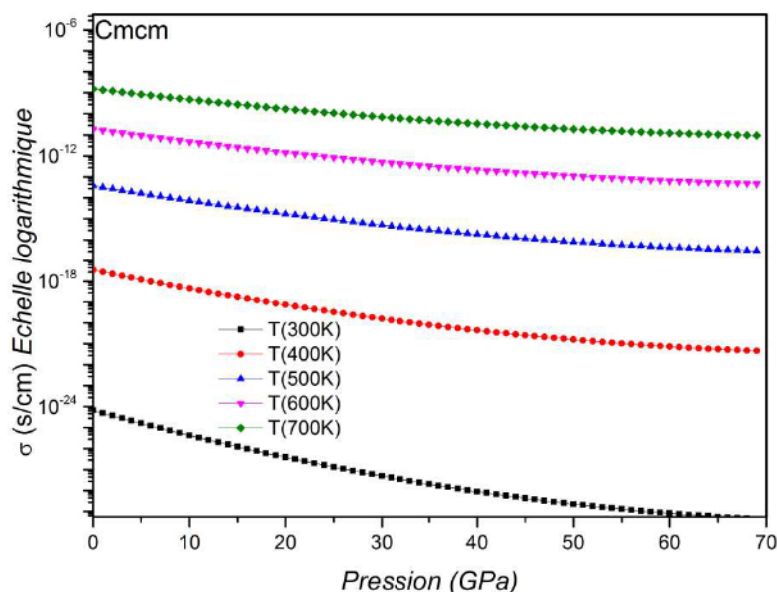
Au moyen de l'équation (V-5) et les valeurs des coefficients linéaires et quadratiques du tableau V.3, qui peuvent être introduites dans l'équation (V-34) nous pouvons analyser l'effet de la pression sur la conductivité électrique du capteur.



**Figure V.9.(a).** Conductivité électrique (s/cm) en fonction de la pression (GPa) pour différentes températures(K) de la phase I4/mcm du SrTiO<sub>3</sub>



**Figure V.9.(b).** Conductivité électrique (s/cm) en fonction de la pression (GPa) pour différentes températures(K) de la phase P4/mbm du SrTiO<sub>3</sub>



**Figure V.9.(c).** Conductivité électrique (s/cm) en fonction de la pression (GPa) pour différentes températures(K) de la phase Cmcm du SrTiO<sub>3</sub>

On remarque que la conductivité de la phase cmcm est faible par rapport à celle des phases I4/mcm et P4/mbm due aux valeurs du gap qui sont plus grandes.

Lorsqu'on élève la température, des liaisons se brisent et libèrent des électrons dans le cristal, ceux-ci deviennent des porteurs de charge libres. Cela explique pourquoi la conductivité augmente avec la température. Il devient important de tenir compte des effets de la pression sur le capteur lorsque la température augmente.

Dans un système de contrôle des émissions d'un véhicule, un capteur d'oxygène par exemple, compare les différences potentielles entre la teneur en oxygène disponible autour de l'échappement et la teneur en oxygène dans l'écoulement de tuyère. Un ordinateur dans la machine lit la tension et, si le mélange n'est pas optimal, il réajuste l'équilibre. Il est très utile de voir que les gaz de la combustion (température élevée) exercent une pression isotrope sur ce capteur dont l'effet sur le capteur n'est pas négligeable.

Comme perspective, on peut appliquer nos études sur beaucoup de candidats, comme les alliages SrTiO<sub>3</sub> dopé par certains atomes de Fe, Ni, Mo, Zr, Ar, qui tendent à élever les conductivités électroniques.

---

**V-5. Références**

- [1] H. Moriwake, *et al. Phys. Rev. B.* **84**, 104114 (2011).
- [2] M. L. Moreira, *et al. Acta. Mater.* **57**, 5174 (2009).
- [3] J. D. Wilk, R. M. Wallace, J. M. Anthony. *J Appl Phys.* **89** 5243 (2001).
- [4] S. Piskunov, *et al. Comp Mat Scie.* **29**, 165 (2004).
- [5] R. I. Eglitis, *et al. Ceramics International.* **30** 1989 (2004).
- [6] Y. Jiangni, *et al. Chinese J of semics.* **27**, 1537 (2006).
- [7] T. S. inte, *et al. Phys Rev B.* **59**, 11959 (1998).
- [8] M. Q. Cai, M. S. Zhang. *Chem Phys Letts.* **388**, 223 (2004).
- [9] J. G. Bednorz, K. A. *Phys Rev Letts.* **52**, 2289 (1984).
- [10] N. Balachandran, N. G. Error. *J Solid State Chem.* **39**, 351 (1981).
- [11] K. H. Kim, K. H. Yoon, J. S. Choi. *J Phys Chem Solids.* **46**, 1061 (1984).
- [12] E. Heifets, E. Kotomin, V. A. Trepakov. *J Phys Condens Matter.* **28**, 4845 (2006).
- [13] Y. X. Wang *et al. Solid State Comm.* **120**, 133 (2001).
- [14] M. E. Lines, A. M. Glass. Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. *Clarendon Press, Oxford.* 1997.
- [15] N. Sai, D. Vanderbilt. *Phys Rev B.* **62**, 13942 (2000).
- [16] J. H. Barrett. *Phys Rev.* **86**, 118 (1952).
- [17] R. Viana, *et al. Phys Rev B.* **50**, 601 (1994).
- [18] T. Mitsui, W. B. Westphal. *Phys Rev.* **124**, 1354 (1961).
- [19] E. Sawaguchi, A. Kikuchi, Y. Kodera. *J Phys Soc Jpn.* **17**, 1666 (1962).
- [20] P. A. Fleury, J. F. Scott, J. M. Worlock. *Phys Rev Lett.* **21**, 16 (1968).
- [21] R. E. Cohen. *Nature. London.* **358**, 136 (1992).
- [22] A. Hachemi, H. Hachemi. *Phys Scr.* **82**, 025602 (2010).
- [23] S. J. Clark, *et al. Zeitschrift für Kristallographie.* **220**, 567 (2005).
- [24] M. D. *et al. Phys Condens Matter.* **14**, 2717 (2002).
- [25] A. Janotti, D. Steiauf, C. G. Van de Walle. *Phys Rev B.* **84**, 201304 (2011).
- [26] J. P. Perdew, Y. Wang. *Phys Rev B.* **45**, 13244 (1992).

- 
- [27] J. P. Perdew, K. Burke, M. *Phys Rev Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [28] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys Rev Lett.* **78**, 1396 (1997).
- [29] V. N. Staroverov, *et al.* *J Chem Phys.* **119**, 12129 (2003).
- [30] V. N. Staroverov, *et al.* *J Chem Phys.* **121**, 11507 (2004).
- [31] J. P. Perdew, *et al.* *Phys Rev Lett.* **100**, 136406 (2008).
- [32] E. Engel, S. H. Vosko. *Phys Rev B.* **47**, 13164 (1993).
- [33] F. Tran, P. Blaha. *Phys Rev Lett.* **102** 226401 (2009).
- [34] P. Blaha, *et al.* WIEN2K, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. *Vienna University of Technology*. Vienna. 2001.
- [35] E. Sjostedt, L. Nordstrom, D. J. Singh. *Solid State Commun.* **114**, 15 (2000).
- [36] W. Kohn, L. J. Sham. *Phys Rev B.* **140**, 1133 (1965).
- [37] F. D. Murnaghan. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.***30**, 5390 (1944)
- [38] W. Greiner, L. Neise, H. Stöcker. (1995). Thermodynamics and statistical mechanics. *Springer-Verlag*. 101 (1995).
- [39] K. H. Hellwege, A. M. Hellwege. Ferroelectrics and Related Substances, Landolt-Bornstein. Vol. 3 *Springer-Verlag*, Berlin, 1969.
- [40] L. Cao, E. Sozontov, J. Zegenhagen. *Phys Status Solidi A.* **181**, 387 (2000).
- [41] G. J. Fischer, Z. Wang, S. Karato. *Phys Chem Miner.* **20**, 97 (1993).
- [42] W. Jauch, A. Palmer. *Phys Rev B.* **60**, 2961 (1999).
- [43] E. Fadwa, N. Edward. *Phys Rev B.* **84**, 115122 (2011).
- [44] L. Jianping, Y. Lijun. *J Allo Comp.* **549**, 336 (2013).
- [45] W. Roman, V. Doris. *Phys Rev B.* **78**, 104116 (2008).
- [46] K. van Benthem, C. Elsasser, R. H. French. *J Appl Phys.* **90**, 6156 (2001).
- [47] D. I. Bilc, *Phys Rev B.* **77**, 165107 (2008).
- [48] D. Koller, F. Tran, P. Blaha. *Phys Rev B.* **85**, 155109 (2012).
- [49] H.S. Chen, Elastic Anisotropy of Metal, *Metallurgy Industry Press, Beijing*, 1996.
- [50] R.E. Newnham, Properties of Materials, *Oxford University Press, New York*, 2005
-

- 
- [51] S. Tian, Physical Properties of Materials, *Beijing University of Aeronautics and Astronautics Press, Beijing*, 2004.
- [52] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. A* **65**. 349 (1952).
- [53] R.O. Bell, G. Rupprecht, *Phys. Rev.* **129**. 90 (1963).
- [54] T. Mitsui and S. Nomura, “Numerical Data and Functional Relations in Science and Technology-Crystal and Solid State Physics,” *Springer-Verlag, Berlin*, 1982.
- [55] O. Beckstein, J.E. Klepeis, G.L. Hart, O. Pankratov, *Phys. Rev. B* **63**. 134112 (2001).
- [56] S.F. Pugh, *Philos. Magn.* **45**. 823 (1954).
- [57] D.H. Chung, W.R. Buessem, in: F.W. Vahldiek, S.A. Mersol (Eds.), Anisotropy in Single Crystal Refractory Compounds, *vol. 2, Plenum, New York*, 217 (1968).
- [58] E. Poindexter, A.A. Giardini, *Phys. Rev.* **110**. 1069 (1958).
- [59] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30**. 244 (1944).
- [60] Toru Hara, Takashi Ishiguro, *Japanese Journal of Applied Physics* **48** (2009).
- [61] I.H. Gul, A.Z. Abbasi, F.Amin, M. Anis-ur-Rehman, A. Maqsood, *J. Magn. Magn. Mater.* **311**, 494(2007),

*Conclusion générale*

En résumé, nous avons effectué des calculs de premiers principes des propriétés structurales, électroniques, et mécaniques pour les phases de transitions du SrTiO<sub>3</sub> induites par la pression. Ces calculs de premiers principes ont été effectués à l'aide de la méthode des ondes planes linéairement augmentés avec le potentiel total (FP-LAPW), couplé à l'approximation du gradient généralisé (GGA) développé par Perdew-Burke-Ernzerhor pour les matières solides (PBEsol). Pour le calcul des propriétés électroniques, les effets d'échange et de corrélation ont été traités par le potentiel Tran-Blaha modifié et améliorés de Becke-Johnson (TB-MBJ). Les résultats peuvent être conclus comme suit:

1- Un excellent accord avec les données expérimentales a été trouvé pour les résultats des paramètres de maille de l'état d'équilibre en particulier pour les structures Pm-3m et I4/mcm où les données expérimentales existent. La phase tétragonale I4/mcm est la structure plus stable par rapport aux autres structures à T = 0 K et P = 0 GPa. Nos calculs prédisent une séquence de transition de phase possible du I4/mcm → P4/mbm → Cmcm → P4mm → Pm-3m → Pnma selon les valeurs minimales de l'énergie totale calculées. Notre principal résultat est que la pérovskite SrTiO<sub>3</sub> se transforme de la structure I4/mcm à la structure P4/mbm à une pression de 0,73 GPa et puis à la structure Cmcm à 1,77 GPa.

2- L'écart de la bande interdite obtenue pour la structure Pm-3m de 3,13 eV est en bon accord avec la valeur expérimentale de 3,25 eV. Pour les cinq phases SrTiO<sub>3</sub> les densités d'états sont similaires. Nous pouvons voir que la liaison dans ces structures est de nature mixte. La région de charge bien reliée entre les atomes Ti et O indiquent l'existence d'une liaison covalente forte entre les atomes Ti-O dues essentiellement à l'hybridation des états Ti-3d et O-2p. Cette nature covalente de ce matériau a été jugé essentielle pour la ferroélectricité dans les pérovskites. Toute en opposé, les surfaces iso électroniques

autour des ions Sr sont sphériques; donc ces atomes sont liés principalement par des interactions ioniques.

3- Le calcul de la largeur de la bande interdite sous l'effet de la pression variant de 0GPa à 70 GPa, dans les directions de hautes symétries de la zone de Brillouin ( $\Gamma - \Gamma$ ) de la phase I4/mcm, ( $Z - \Gamma$ ) de la phase P4/mbm et ( $\Gamma - \Gamma$ ) de la phase Cmcm respectivement montre une croissante de forme quadratique pour toutes ces phases.

Les coefficients de pression du second ordre calculés sont considérablement petits. Ainsi, la dépendance du gap de la pression peut prendre une moyenne linéaire. Notons que nous avons constaté l'absence des mesures expérimentale ou théorique des coefficients dérivés de pression de ce composé dans les littératures.

4- Les calculs des paramètres d'élasticité prouvent que toutes les conditions de stabilité mécaniques sont satisfaites, il apparait donc que les phases cubique (Pm-3m), tétraogonales (I4/mcm, P4/mbm , P4mm ) et orthorhombique Cmcm sont mécaniquement stables. Les valeurs calculées sont en bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux existant et notamment les constantes d'élasticités et les modules de cisaillements qui ne semblent pas être trop éloignées du reste des valeurs des autres travaux. Les valeurs calculées de l'indice de ductilité / fragilité représenté par le rapport  $B/G$  sont égales à  $B/G = 1.555$  pour la phase Pm-3m, à 1.60, 1.59, 1.64 pour les phases I4/mcm, P4/mbm, P4mm respectivement. Ces résultats montrent que le matériau se trouve dans la limite de la fragilité pour toutes ces phases. Notons toutes fois que la phase orthodromique Cmcm se trouve plus fragile que les précédentes phases avec une valeur du rapport  $B/G = 1.44$ .

Les résultats du coefficient de Poisson sont  $\nu = 0.235$  , 0.248 , 0.240, 0.247, 0.218 pour les phases Pm-3m , I4/mcm , P4/mbm, P4mm et Cmcm respectivement sont à la limite de la valeur de 0.25.ces résultats montrent que le composé SrTiO<sub>3</sub> dans toutes les phases étudiées dans ce travail est un matériau isotrope à liaison ionique-covalent. Cette

isotropie est confirmée par les résultats du pourcentage d'anisotropie  $A_G$  qui sont proche du 0%.

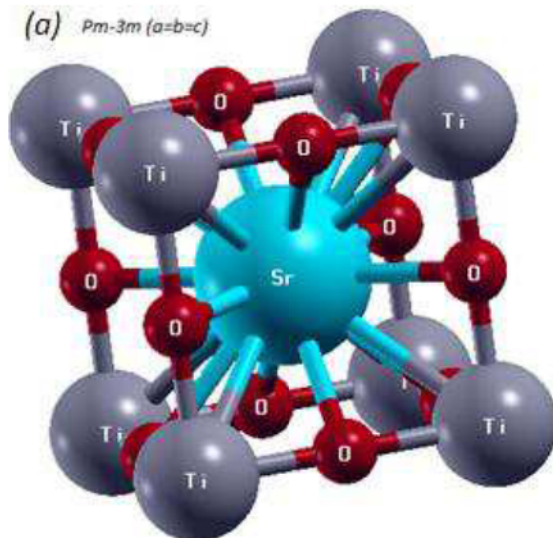
5- Nos études peuvent s'appliquer au capteur d'oxygène utilisant le matériau  $\text{SrTiO}_3$  par exemple. Le calcul de la conductivité en fonction de la pression nous fait remarquer que la conductivité de la phase cmcm est faible par rapport à celles des phases  $I4/mcm$  et  $P4/mbm$  due aux valeurs du gap qui sont plus grandes.

La conductivité augmente avec l'augmentation de la température à cause des liaisons qui se brisent et libèrent des électrons dans le cristal, qui deviennent à leur tour des porteurs de charge libre. Il devient important de tenir compte des effets de la pression sur le capteur lorsque la température augmente.

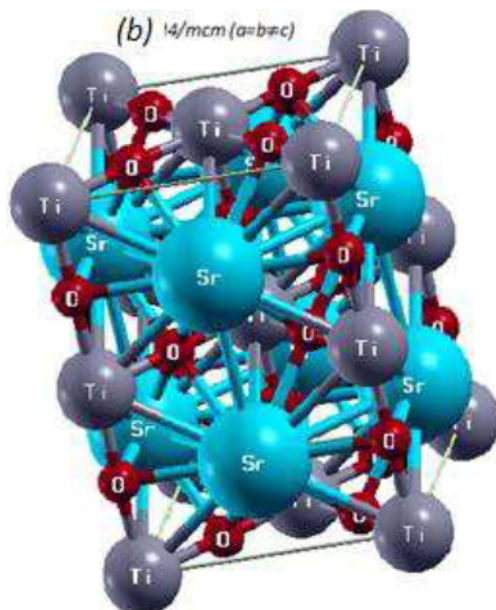
A notre connaissance, les structures  $P4/mbm$ ,  $P4mm$  et  $Cmcm$  n'ont pas encore été étudiés ni théoriquement ou même expérimentalement. Ainsi, notre travail peut servir de référence pour de futures études du  $\text{SrTiO}_3$ . Nous espérons que les présents résultats motivent d'autres études expérimentales et théoriques sur les propriétés de cette pérovskite.

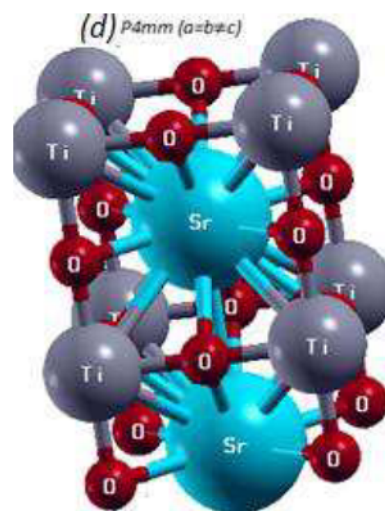
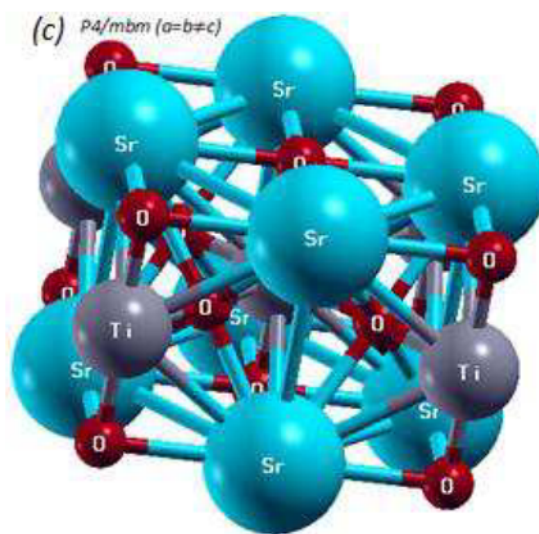
Toutes les structures utilisées sont illustrées dans cette annexe.

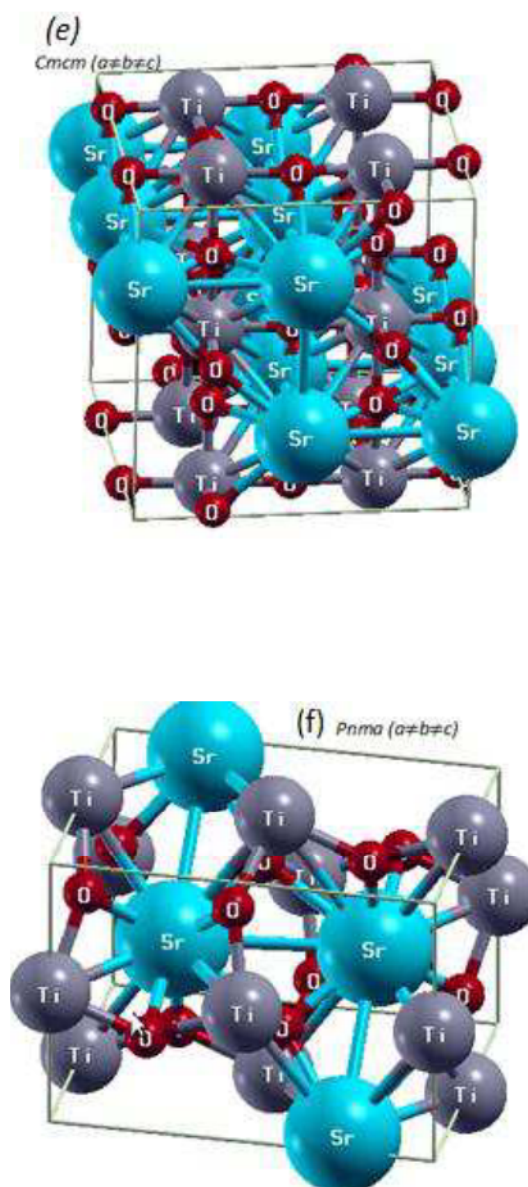
(a)  $Pm-3m$  ( $a=b=c$ )



(b)  $I4/mcm$  ( $a=b \neq c$ )

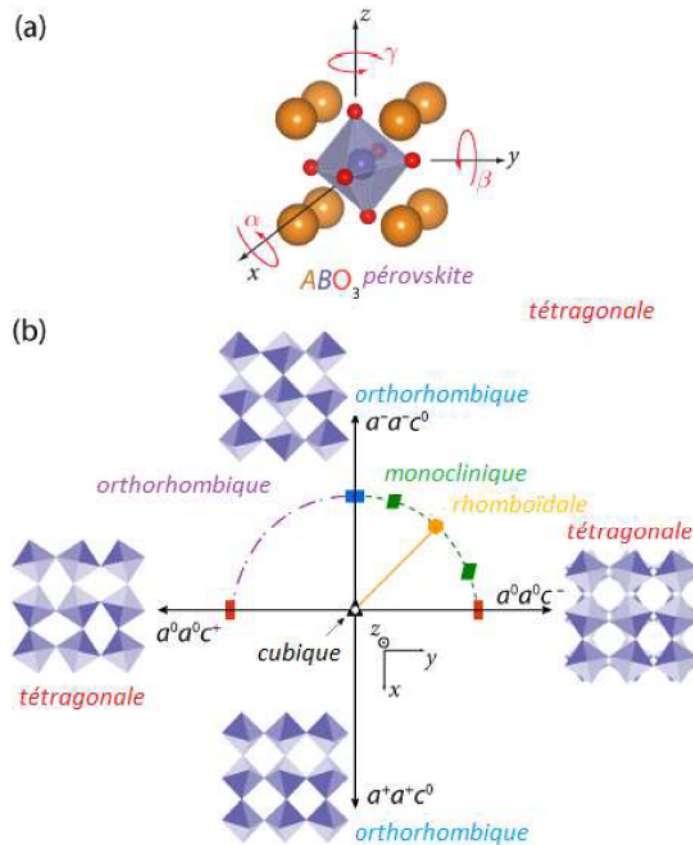






**Figure AnA.1.** Structures cristallines des phases a)  $Pm-3m$ , b)  $I4/mcm$ , c)  $P4/mbm$ , d)  $P4mm$ , e)  $Cmcm$ , f)  $Pnma$ .

Cette annexe s'intéresse aux structures de couches minces d'oxydes pérovskites, qui montrent les distorsions structurales communes qui se produisent dans les pérovskites en Bloc.



**Figure AnB.1.** Espace des phases de rotation des octaèdres en transition des pérovskites. (a) Les rotations des octaèdres peuvent être décomposé autour d'axes orthogonaux. (b) Représentation octaédrique des inclinaisons des modèles décrits dans le texte.

Les distorsions structurales détaillées qui sont adoptées par les pérovskites sont très significatives parce qu'ils ont une influence considérable sur les propriétés électroniques.

Les distorsions les plus largement répandues sont les rotations ou les inclinaisons dans un sens ou un autre des octaèdres d'oxygène autour d'un ou plusieurs axes de symétrie élevée.

Ces rotations et inclinaisons sont bien décrits en utilisant les notations de Glazer dans lequel le système d'inclinaison écrit comme un  $a\# b \# c \#$  où les lettres précisent les rotations autour de chaque axe de pseudo-cube (figure AnB.1), et les exposants indiquent si les octaèdres tournent en phase (+), en opposition de phase (-), ou pas du tout (0).

Notez que la décomposition repose sur les unités octaédriques maintenant environ leur régularité, tout en gardant strictement leur connectivité de coin.

Cette annexe s'intéresse aux paramètres de maille des différentes phases (Pm-3m, I4/mcm, P4/mbm, P4mm, Cmcm et Pnma) étudiées dans cette thèse données pour différentes pressions ainsi que les Positions atomiques spéciales déduites des positions de Wyckoff.

**Tableau AnC.1.** Les paramètres de maille (en Å) et les coordonnées atomiques générales pour la pérovskite SrTiO<sub>3</sub> analysé pour différentes pressions en GPa.

<i>P</i> (GPa)	0	3.855	10.475	24.320	42.911	68.316
<i>Pm-3m</i>						
<i>a</i>	3, 895	-	-	-	-	-
<i>I4/mcm</i>						
<i>a</i>	5.506	5.469	5.413	5.316	5.216	5.111
<i>b</i>	7.793	7.743	7.663	7.526	7.384	7.236
<i>P4/mbm</i>						
<i>a</i>	5.504	5.467	5.411	5.314	5.214	5.109
<i>b</i>	3.899	3.873	3.833	3.764	3.693	3.620
<i>P4mm</i>						
<i>a</i>	3.881	-	-	-	-	-
<i>b</i>	3.911	-	-	-	-	-
<i>Cmcm</i>						
<i>a</i>	7.767	7.715	7.635	7.499	7.357	7.210
<i>b</i>	7.804	7.752	7.672	7.535	7.392	7.244
<i>c</i>	7.782	7.729	7.650	7.513	7.371	7.224
<i>Pnma</i>						
<i>a</i>	5.762	-	-	-	-	-
<i>b</i>	7.485	-	-	-	-	-
<i>c</i>	5.507	-	-	-	-	-

**Tableau AnC.2.** Positions atomiques spéciales des phases étudiées de la pérovskite  $\text{SrTiO}_3$ .

Symétrie	Groupe d'espace	Sr	Ti	O
<i>Pm-3m</i>	221	1(b) (0.5, 0.5, 0.5)	1(a) (0, 0,0)	3(d) (0.5, 0,0)
<i>I4/mcm</i>	140	4(b) (0,0.5, 0.25)	4(c) (0, 0,0.5)	4(a) (0, 0,0.25) 8(h) (x, x+0.5, 0)
<i>P4/mbm</i>	127	2(d) (0.5,0,0)	2(b) (0,0,0.5)	2(a) (0,0,0.25) 8(h) (0.5-x ,x,0.5)
<i>P4mm</i>	99	1(b) (0.5, 0.5,z)	1(a) (0, 0, z)	1(a) (0, 0, z) 2(c) (0,0.5, z)
<i>Cmcm</i>	63	4(c) (0, y, 0.25) 4(c) (0, y, 0.25)	8(d) (0.25, 0.25, 0)	8(e) (x, 0, 0) 8(f) (0, y, z) 8(g) (x, y, 0.25)
<i>Pnma</i>	62	4(c) (x ,0.25, z)	4(a) (0, 0, 0.5)	8(d) (x, y, z) 4(c) (x ,0.25, z)

La **TB-mBJ** est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson développée en 2009 par Tran et Blaha qui permet le calcul des largeurs des bandes interdites avec une précision similaires aux calculs **GW** très coûteux.

Cette version a été élaborée avec l'approximation **LDA** en première lieu et peut être utilisée avec la **GGA** avec les modifications appropriées dans le code **Wien2k** comme nous l'avons fait.

Le calcul est fait selon les étapes suivantes :

1) Exécuter un calcul d'initialisation du cycle auto-cohérent en utilisant la **GGA** (choisir la fonctionnelle comme la **PBEsol** pour les solides).

2) Faire la commande **init\_mbj\_lapw**. Ceci effectue automatiquement les étapes suivantes:

- création du fichier **case.inm\_vresp** (**cp\$WIENROOT/SRC\_templates/template.inm\_vresp case.inm\_vresp**).
- modifier **case.in0** et choisir l'option "**R2V**" (au lieu de "**NR2V**") tels que le potentiel de **XC** est écrit dans **case.r2v**.

3) Exécuter une seule itération de plus (utiliser **run\_lapw -NI -i 1**) pour générer les fichiers de **case.r2v** et **case.vresp** nécessaires.

4) Sauvegarder le calcul **SCF**.

5) Faire fonctionner à nouveau **init\_mbj\_lapw**. Le deuxième appel (une fois **case.inm\_vresp** est présent) fera les étapes suivantes:

- **case.in0** modifie et change la fonctionnelle à l'option **indxc = 28** (ceci représente la **mBJ**).
- copier **case.in0** dans **case.in0\_grr** et choisissez **indxc = 50 case.in0\_grr**. Cette option calcule la moyenne  $\nabla\rho / \rho$  sur la cellule de l'unité. (La présence de **case.in0\_grr** sera détectée lors de la procédure **SCF** et **lapw0** sera appelée deux fois, d'abord avec le fichier d'entrée **case.in0\_grr**, puis avec **case.in0**).

6) Finalement, éditer **case.inm** et choisir le régime de mélange **PRATT**.

7) Exécuter le calcul **mBJ SCF**.

Il se pourrait bien que le défaut de mélange système conduit à des problèmes de convergence (ce qui a été observé dans de nombreux cas). La raison est que le potentiel **mBJ** dépend également de la densité d'énergie cinétique qui n'est pas prise en compte dans le mélangeur. Si un tel problème de convergence apparaît, vous devez utiliser le mélange **PRATT**. Le mélange **PRATT** peut être lent, conduire à des oscillations ou même mener à des divergences. Ainsi, il faut tout d'abord, utiliser un facteur plus petit de mélange (ex. 0,2 ou 0,1) et plus tard (lorsque le calcul s'approche de la convergence) l'augmenter à environ 0,40 pour s'assurer que votre calcul ne s'arrête pas à un (pseudo) convergence fausse.

Si vous souhaitez utiliser d'autres paramètres de la **mBJ** autres que ceux définis dans (Tran et Blaha 2009), comme par exemple les valeurs optimisées de (Koller et al. 2012), vous pouvez les définir dans `case.in0abp`. Mettez trois valeurs A, B, E (par défaut = -0,012, 1,023, 0,5), qui détermine le paramètre c dans **mBJ** selon l'équation (III-9) ou le Tableau III-3. De (Koller et al. 2012). dans notre cas pour les semi-conducteurs se sont les valeurs de 0.267, 0.656, 1.