

*République Algérienne Démocratique et Populaire*  
*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*

UNIVERSITE Dr. TAHAR MOULAY DE SAIDA  
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



# MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER**

Spécialité : **PHYSIQUE**

Option : **Physique de la matière condensée**

Par

**Sadli benotmane**

Sur le thème :

**ETUDE AB INITIO DES PROPRIETES  
STRUCTURALES, ELASTIQUES ET  
ELECTRONIQUES DE  $\text{SrTiO}_3$**

Soutenu le 02/07/2013 devant le jury composé de :

M. Mohammed Elkheurti	Maître de Conférences (U. Saïda)	Président
M. Boudali Abdelkader	Maître Assistante (U. Saïda)	Rapporteur
M. Meskine Mohamed	Maître de Conférences (U. Saïda)	Examineur
Mme. Fatiha Saadaoui	Maître de Conférences (U. Saïda)	Examineur

**Année Universitaire 2012 - 2013**

## Résumé

Dans ce travail, nous avons calculé les propriétés structurales, élastiques et électroniques de pérovskite cubique  $\text{SrTiO}_3$ . Nos calculs ont été réalisés dans le cadre de la théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) avec l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le traitement de l'échange-corrélation. Nous avons dans un premier temps optimisé la structure pérovskite en volume à partir de leur phase cubique. en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les résultats de notre étude des propriétés structurales et élastiques sont en bon accord avec les valeurs expérimentales disponibles dans la littérature.

## Abstract

In this work, we study the structural, elastic and electronic properties of pérovskite semiconductor  $\text{SrTiO}_3$  using two different methods: the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method scheme in the frame of generalized gradient approximation (GGA). We have evaluated the ground state quantities such as lattice parameter, bulk modulus and its pressure derivative as well as the elastic constants. Also, we have presented the results of the band structure, densities of states and. These results were in favorable agreement with previous theoretical works and the existing experimental data.

# *Dédicaces*

*Je dédie ce mémoire à :*

*\* A mon père.*

*\* A ma mère.*

*\* A mes frères et mes sœurs.*

*\* A toute ma famille.*

*\* A tous mes amis.*

*Sadli*

# *Remerciements*

*Nous remercions ALLAH le tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.*

*Nous tenons à remercier mon encadreur ABK.boudali à qui nous devons exprimer toute notre gratitude et notre reconnaissance pour ses conseils et son aide qu'elle n'est pas hésité un instant et qu'elle nous a confiés tout au long de notre travail.*

*Je remercie Mlle Fatiha Saadaoui, doctorante à l'université Dr. Tahar Moulay Saida qui a bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail et. On bien voulu participer au jury, qu'ils trouvent ici l'expression de mes profonds respects.*

*Un grand merci à tous les étudiants de Science de la matière sincèrement les étudiants de physique de solide.*

# *Sommaire*

**Résumé**

**Abstract**

**Table des figures**

**Liste des tableaux**

**Introduction générale..** .....01

**Chapitre I** *THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE*.....04

**I.1** Introduction.....05

**I.2** Approche ab-initio.....05

**I.2.1** Equation de Schrödinger d'un cristal.....05

**I.2.2** Approximation de Born-Oppenheimer.....07

**I.2.3** Approximation Hartree (des électrons libres).....08

**I.2.4** Théorie de la Fonctionnelle de la Densité .....09

**I.2.4.1.** Théorèmes de Hohenberg-Kohn .....10

**I.2.4.2.** Les équations de Kohn-Sham .....11

**I.2.4.3** .Traitement de terme d'échange et corrélation.....13

**I.2.4.3.a.** Approximation de la densité locale (LDA).....14

**I.2.4.3.b.** Approximation du gradient généralisé (GGA).....15

**I.2.4.4.** Résolution des équations de Kohn-Sham .....17

**Références**

**Chapitre II** *Ondes planes augmentées linéarisées*.....21

**II.1.** Introduction.....22

<b>II.2.</b>	La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW)...	22
<b>II.3. a.</b>	La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	23
<b>II.4.</b>	La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW).....	24
<b>II.4.1.</b>	Les fonctions de base .....	25
<b>II.4.2.</b>	Les propriétés des fonction de base.....	26
<b>II.4.3.</b>	Le rôle de la linéarisation ns de base.....	26
<b>II.4.4.</b>	Solution de l'équation de Poisson.....	28
<b>II.5.</b>	Le potentiel d'échange et de corrélation.....	30
<b>II.5.1.</b>	La synthèse des fonctions de base de la méthode LAPW.....	32
<b>II.5.2</b>	La construction des fonctions radiales non relativistes.....	32
<b>II-5-3</b>	Les fonctions radiales relativistes.....	34
<b>II.5.4.</b>	Les coefficients $A_m$ et $B_m$ .....	36
<b>II.6.1.</b>	Avantages de la méthode LAPW.....	37
<b>II.6.2.</b>	Le développement en orbitales locales .....	38
<b>II-6-4</b>	La méthode APW+lo.....	39
<b>II.6.5</b>	L'ensemble de base mixte LAPW/APW+lo.....	40
<b>II.7.</b>	Le code Wien2k.....	40
<b>II.7.1.</b>	Wien2k.....	41

## Références

<b>Chapitre III</b>	<i>Les propriétés structurelles, électronique et élastiques de composée SrTiO<sub>3</sub></i> .....	45
<b>III.1.</b>	Introduction.....	45
<b>III.2.</b>	SrTiO <sub>3</sub> .....	50
<b>III.3.</b>	Les détails de calcul .....	47
<b>III.4.</b>	Propriétés structurales .....	52
<b>III.5.</b>	propriétés élastiques.....	56

III.5.1. Méthode de calcul.....	56
III.5.2. Résulta et discussion.....	58
III.6. Propriétés électroniques de SrTiO <sub>3</sub> .....	62
III.6.1. Structure de bandes.....	62
III.6.2. Densité d'états électroniques.....	64
<b>Références</b>	
<b>Conclusion.....</b>	<b>71</b>

# *Table des figures*

**Figure I.1:** Schéma des calculs self consistant de la Théorie Fonctionnelle de la Densité

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

**Figure II.2.** Le potentiel d'échange et de corrélation

**Figure. II-3 :** L'organigramme du programme de wien2k

**Figure.III.1.** Structure cristalline des pérovskites  $ABO_3$

**Figure.III.2.** Représentations de la structure pérovskite cubique  $SrTiO_3$

**Figure.III.3.** Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour la composé  $SrTiO_3$

**Figure III.4.** Structure de bandes de pérovskite cubique  $SrTiO_3$

**Figure.III.5.** Densité d'états totale et partielle de composé  $SrTiO_3$



## *Liste des tableaux*

**Tableau III.1.** Positions atomiques dans la phase cubique pérovskite de  $\text{SrTiO}_3$   $Pm-3m$

**Tableau III.2.** Configuration électronique des éléments et t Facteur de tolérance et symétrie cristalline à température ambiante de  $\text{SrTiO}_3$

**Tableau III.3.** Paramètres de maille  $a$ , modules de rigidité  $B$  .et de la dérivée de celui ci par rapport à la pression ( $B0'$ ).

**Tableau III.4.** Constantes élastiques  $C_{ij}$  (en GPa) de  $\text{SrTiO}_3$

**Tableau III.5.** Largeur de la bande interdite et largeurs des gaps directs, suivant les points de haute symétrie, de  $\text{SrTiO}_3$

*Introduction*  
*Générale*

La physique de la matière condensée et la science des matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines. Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques...etc. Les propriétés physiques d'un solide sont étroitement liées au comportement des électrons qui le constituent. Le principal but de la théorie de la matière condensée est de résoudre le problème de la structure électronique des solides. La théorie de la structure électronique est utile à la fois pour comprendre et interpréter les résultats expérimentaux, et pour servir comme moyen de prédiction.

Pour une compréhension fondamentale de la structure électronique et par conséquent des propriétés des matériaux, les théoriciens ont développé des méthodes basées sur des modèles dits : semi-empiriques. De tels modèles comportent souvent de nombreux paramètres ajustables aux données expérimentales. D'autres méthodes de calcul plus rigoureuses et plus sophistiquées dites *ab-initio*, basées sur la théorie quantique fondamentale, utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrées pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes sont devenues aujourd'hui un outil de base pour l'étude des propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques,... des molécules et des matériaux. Elles sont aussi un outil de choix pour l'étude de certains effets difficiles ou impossibles de déterminer par voie expérimentale et pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

La puissance des calculs *ab-initio* a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964) [1], qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique. Parmi les méthodes *ab-initio*, la méthode FP-(L) APW+lo (full potential – (Linearized) augmented plane wave plus local orbitals) est l'une des plus précises, actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Ce mémoire de master a pour but de contribuer à la détermination par la méthode FP-(L)APW+lo des propriétés structurales (pas de réseau, module de rigidité), les propriétés élastiques (modules d'élasticité) et les propriétés électroniques (bandes d'énergie et densité d'états) de composés PÉROVSKITES CUBIQUES  $\text{SrTiO}_3$  et de tester l'efficacité et la précision de la méthode employée et cela en comparant nos résultats aux données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature

Depuis que la ferroélectricité a été observée incidemment dans l'oxyde pérovskite  $\text{BaTiO}_3$ , la famille des pérovskites  $\text{ABO}_3$  est l'objet d'études nombreuses et diversifiées. La structure cristalline simple des pérovskites  $\text{ABO}_3$  – cinq atomes par maille unité – en a fait un modèle pour les études théoriques. Elle est aussi à l'origine de nombreuses applications technologiques. La famille des pérovskites  $\text{ABO}_3$  présente une variété de propriétés :

Ferroélectricité, piézoélectricité, pyroélectricité, optique non linéaire, supraconductivité, magnétorésistance géante, transition métal-isolant ... Cette diversité est en partie due à la possibilité de modifier par substitution chimique la structure cristallographique et ainsi le comportement des électrons d des métaux de transition occupant généralement les sites B. Ces électrons seront alors soit localisés, soit présenteront au contraire un comportement itinérant.

En vertu de leurs propriétés, les pérovskites  $\text{ABO}_3$  forment une classe de matériaux de grande valeur technologique dans de nombreux domaines d'application : mémoires non volatiles, mémoires à accès aléatoire (DRAM), doubleurs de fréquences, condensateurs, sonars piézoélectriques, capteurs ultrasoniques, technologie de puissance, radiocommunication, médecine, dispositifs piézoélectriques de surveillance et de sécurité. L'utilisation des Oxydes pérovskites dans les applications technologiques s'accompagne naturellement d'un intérêt sans cesse renouvelé pour la connaissance des propriétés de cette famille de matériaux.

La miniaturisation sans cesse croissante des composants électroniques a conduit à envisager le remplacement de  $\text{SiO}_2$  comme diélectrique de grille par des matériaux ayant une constante diélectrique plus élevée (matériaux high-K) : ceci permet de repousser les limites de la miniaturisation tout en limitant les courants de fuite traversant les dispositifs électroniques. Le oxyde pérovskite  $\text{SrTiO}_3$  et  $\text{LaAlO}_3$  semblent être des candidats

prometteurs pour le remplacement de SiO<sub>2</sub> ( $E_g \approx 9$  eV et  $\epsilon \approx 3.9$ ). Ceci a suscité un regain d'intérêt pour SrTiO<sub>3</sub> est un oxyde isolant ( $E_g \approx 5.7$  eV) à permittivité modérée ( $\epsilon \approx 24$ ) qui possède des propriétés structurales et thermodynamiques favorables à une intégration sur le silicium. SrTiO<sub>3</sub> a une bande interdite moins large ( $E_g \approx 3.3$  eV) et une permittivité plus élevée ( $\epsilon \approx 277$ ). SrTiO<sub>3</sub> sont aussi utilisé comme substrat pour la croissance de couches minces de matériaux ferroélectriques, notamment pour l'élaboration de mémoires ferroélectriques (FERAM) à très grande capacité de stockage par unité de surface. L'intérêt pour LaAlO<sub>3</sub> étant beaucoup plus récent, ce matériau reste relativement peu étudié. De ce fait, ses propriétés - dans sa phase cubique notamment – sont peu connues

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend trois chapitre:

Le premier chapitre est destiné au fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le deuxième chapitre présente la méthode FP-(L) APW (full potential (Linearized) augmented plane wave plus local orbitals).

La troisième chapitre résume nos résultats leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles en littérature. Cette partie est destiné à l'étude des propriétés structurales de composé SrTiO<sub>3</sub> et calculs de propriétés électroniques et modules élastiques de ce composé.

---

# *Chapitre I*

## *Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT*

## I.1 .Introduction

La description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte ("équation à plusieurs corps") qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce "problème à plusieurs corps" en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile.

## I.2 Approches ab-initio

### I.2.1 .Equation de Schrödinger d'un cristal

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions(noyaux) lourds de charge positive et les électrons légers de charge négative. Le problème général est d'essayer de calculer toutes les propriétés de ces particules (ions + électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger:

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

Tel que E est l'énergie totale du système, décrit par la fonction d'onde  $\Psi$  du cristal. H est l'opérateur hamiltonien exact d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons) [2].

$$H_{tot} = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N} \quad (\text{I.2})$$

$$\Psi = \left[ - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \langle j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \langle j} \frac{Z_I Z_j e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_j|} \right]$$

Dans laquelle les termes  $T_e$ ,  $T_N$ ,  $V_{e-e}$ ,  $V_{N-N}$  et  $V_{e-N}$  correspondent respectivement :

$$T_e = - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i \quad (\text{est l'énergie cinétique des électrons})$$

$$T_N = - \frac{\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k \quad (\text{est l'énergie cinétique des noyaux})$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{4fV_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{Interaction répulsive (électron -électron)})$$

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{l,k} U_{lk} = \frac{1}{2} \sum_{l,k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4fV_0 |\vec{R}_l - \vec{R}_k|} \quad (\text{Interaction répulsive (noyaux - noyaux)})$$

$$V_{e-N} = \frac{1}{2} \sum_{i,k} U_{ik} = \frac{1}{2} \sum_{i,k} \frac{e^2 Z_k}{4fV_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad (\text{Interaction attractive (noyaux - électron)})$$

$e$  : la charge de l'électron.

$m$  : la masse de l'électron.

$M$  : masse de noyau.

$\vec{r}_i, \vec{r}_j$  définissent les positions des électrons (i) et (j), respectivement

$\vec{R}_k, \vec{R}_l$  : définissent les positions des noyaux (k) et (l), respectivement.

$Z_k, Z_l$  : sont les nombres atomiques des noyaux (k) et (l), respectivement.



Donc on peut écrire l'équation ... conduit à la résolution d'un problème à N corps qui n'est accessible qu'au prix de certaines approximations. Ces dernières doivent refléter une certaine réalité physique.

## I. 2.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Suivant *Born* et *Oppenheimer* [3], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. Elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est plus de trois ordres de grandeur supérieure à celle des électrons. Alors les électrons se déplacent donc plus rapidement que les noyaux atomiques. On néglige ainsi l'énergie cinétique  $T_N$  des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux  $V_{N-N}$  devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. L'hamiltonien total (I.2) peut alors être remplacé par l'hamiltonien électronique suivante [3] :

$$H_{tot} = T_e + V_{N-e} + V_{e-e} \quad (I.3)$$

L'équation de Schrödinger est donc réécrite de la façon suivante :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (I.4)$$

Avec  $\Psi_e$  et  $E_e$  : l'état propre et l'énergie propre du système de  $n_e$  électrons :

$E_{tot}$  : l'énergie totale du système est alors donnée par :

$$E_{tot} = E_e + E_N \quad (I.5)$$

Bien que le problème soit grandement simplifié, la résolution exacte de (I.5) est toujours impossible. Cependant il est possible d'accéder à l'état fondamental du système, l'énergie associée répondant à un principe variationnel. En effet l'état fondamental du système de  $N_e$  électrons est par définition l'état qui minimise l'énergie  $E_e$ . C'est dans la recherche de minimum d'énergies que les techniques ab-initio vont intervenir.

### I.2.3 Approximation Hartree (des électrons libres) :

L'approximation de Hartree [4] consiste à chercher les fonctions propres de l'hamiltonien H sous la forme approchée :

$$\Psi_{\text{appro}} = \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2) \cdot \dots \cdot \Psi_N(r_N) \quad (\text{I.6})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- ❖ La répulsion coulombienne totale du système électronique est surestimée.
- ❖ Le principe d'exclusion de *Pauli* n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «Hartree-Fock » [5] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode variation elle:

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (\text{I.7})$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde  $\Psi_i(r)$  doit, pour rendre minimale l'énergie moyenne  $\langle H \rangle$ , être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule :

$$\left[ -\nabla^2 + W(r) + U_i(r) \right] \Psi_i(r) = E_i \Psi_i(r) \quad (\text{I.8})$$

Le premier terme potentiel  $W(r)$  d'équation (I.8) est issu directement du hamiltonien H. Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais.

Le second terme potentiel  $U_i(r)$  de l'équation (I.8) appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron  $i$  par tous les autres électrons  $j \neq i$ , chacun étant dans son état  $j$  :

$$U_i(r) = \iiint \frac{q^2 \dots_i(r')}{|r - r'|} d^3 r' \quad (\text{I.9})$$

Ou :

$$\dots_i(r') = \sum_{j \neq i} |\Psi_j(r')|^2 \quad (\text{I.10})$$

Pour chaque densité électronique au point  $r'$ , il existe  $N$  équations de la forme (I.8), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels  $U(r)$ . Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées.

#### I.2.4. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Résoudre l'équation de Schrödinger avec  $N$  électrons doit utiliser des méthodes approximatives qui permettent de reproduire le plus exactement les quantités physiques contenant le plus d'informations. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) offre ainsi des perspectives intéressantes puisque, en principe, elle permet d'obtenir la densité électronique et l'énergie totale du système exactement.

La méthode est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi [6,7] à la fin des années 30. Il stipule que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique définie sur l'espace usuel  $\mathbb{R}^3$ .

La densité électronique  $n(r)$  étant la probabilité de présence un électron dans un volume unitaire en  $r$ . Cette quantité est définie de la façon suivante [8] :

$$n(\vec{r}_1) = N \int_{\text{tout espace}} \int_{\text{tout espace}} \Psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (\text{I.11})$$

Et :

$$N = \int_{\text{tout l'espace}} \dots(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{I.12})$$

Cette propriété, sur laquelle se base les techniques du calcul DFT, a été démontré par Pierre Hohenberg et Walter Kohn (prix Nobel de chimie en 1998).

### I.2.4.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de **Hohenberg-Kohn** (1964) [9]. Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes :

**Théorème 1:** Ce théorème montre que la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque. En d'autres termes, il existe d'une correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental  $\rho(\mathbf{r})$  et le potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  et donc entre  $\rho(\mathbf{r})$  et la fonction d'onde de l'état fondamental  $\psi_{\text{fond}}$ .

$$E = E[\rho_{\text{fond}}] = F_{\text{HK}}[\rho_{\text{fond}}] + \int V_{e-N}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{I.13})$$

Avec :

$$F_{\text{HK}}[\rho_{\text{fond}}] = T[\rho] + V[\rho] \quad (\text{I.14})$$

Où :  $F_{\text{HK}}[\rho_{\text{fond}}]$  La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

- $T[\rho]$  : L'énergie cinétique
- $V[\rho]$  : L'interaction électron-électron.

Nous savons que la densité électronique de l'état fondamental est suffisante pour obtenir toutes les propriétés de cet état mais comment savoir si une densité quelconque est celle de l'état fondamental ? Ceci est l'objet du deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.

**Théorème 2 :** Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie  $[E]$  est minimum quand une densité électronique quelconque  $[n]$  correspond à la densité électronique de l'état fondamental  $n_{fond}(\mathbf{r})$ .

$$E(\dots_{fond}) = \text{Min}E(\dots) \quad (\text{I.15})$$

C'est-à-dire, d'après le premier théorème, une densité électronique d'essai  $n_{test}$  définit son propre hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai  $\Psi_{test}$ . A partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \Psi_{test} | \mathbf{H} | \Psi_{test} \rangle = E|_{\dots_{test}} \geq E_{fond} = \langle \Psi_{fond} | \mathbf{H} | \Psi_{fond} \rangle \quad (\text{I.16})$$

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe  $V_{ext}$  peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système  $E(\mathbf{r})$  atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental.

Cependant, il reste un problème de taille à régler, comment réécrire une formulation analytique exacte de la fonctionnelle  $FH.K[ ]$  pour un système à  $N$  électrons interagissant ?

#### I.2.4.2. Equations de Kohn-Sham :

En 1965 *Walter Kohn et Lu Sham* [10] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Tout d'abord ils supposent qu'il existe un système fictif de  $N$  électrons indépendants ayant la densité dans son état fondamental  $n_{fond}(\mathbf{r})$ .

L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. Puis, ils montrent que pour qu'il en soit ainsi, ces électrons doivent être plongés dans un potentiel extérieur effectif, c'est la première équation de *Kohn-Sham* ( $K.S$ )  $V_{eff}(\mathbf{r})$  :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{e-n}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.17})$$

Avec  $V_{Hartree}(\mathbf{r})$  le potentiel de Hartree qui définit par :

$$V_{Hartree}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (\text{I.18})$$

Et ( $V_{xc}$ ) le potentiel d'échange et corrélation:

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\rho(\vec{r})} \quad (\text{I.19})$$

Dans cette expression (I.19)  $E_{xc}$  est l'énergie d'échange-corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons. Ce terme définit par :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = E_{HK}[\rho(\vec{r})] - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - T_{found}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I.20})$$

$T_{found}$  est l'énergie cinétique des électrons de **Kohn-Sham** et le second terme le terme électrostatique de Hartree.

Pour calculer la densité électronique  $\rho$  fond et l'énergie  $E$  du système, ils ont ainsi remplacé le problème de départ :

$$E \left\{ \begin{array}{l} H\Psi_j = E_j\Psi_j \\ \rho_{found}(\vec{r}) = \int d^3r_2 \dots d^3r_N |\Psi_{found}(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \end{array} \right. \quad (\text{I.21})$$

Par le problème plus simple :

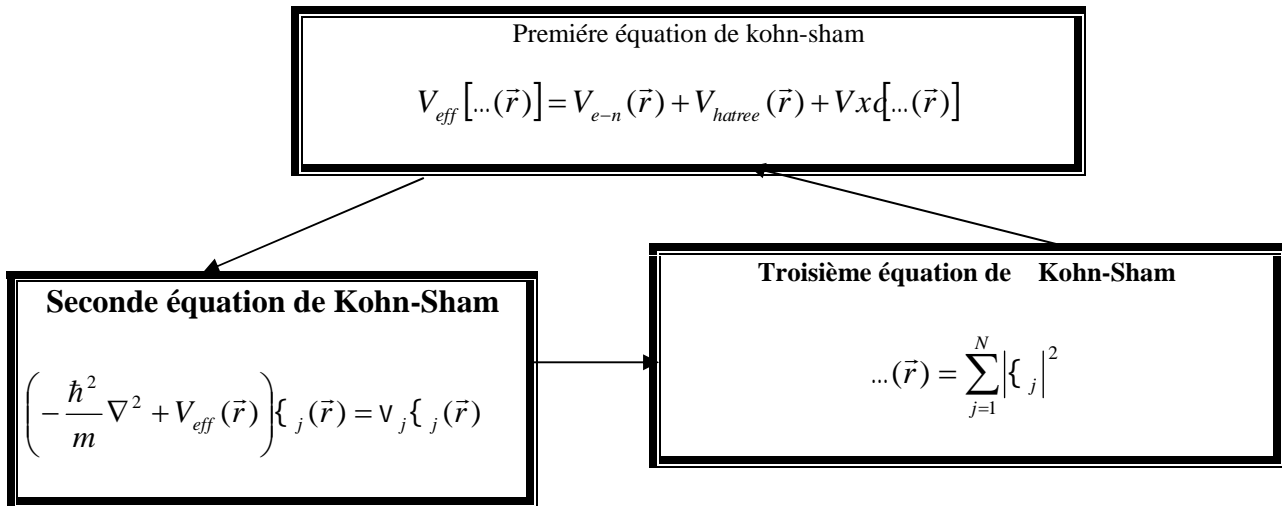
$$E' \left\{ \begin{array}{l} H_{ks}\psi_j(\vec{r}) = \epsilon_j\psi_j(\vec{r}) \Leftrightarrow \left( -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff} \right) \psi_j(\vec{r}) = \epsilon_j\psi_j(\vec{r}) \\ \rho_{found}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^n |\psi_j(\vec{r})|^2 \end{array} \right. \quad (\text{I.22})$$

Le problème  $E'$  est plus simple que le problème  $E$  car :

On a résoudre une équation de *Schrödinger* à une seule particule (mono-électronique) utilisant le potentiel  $V_{eff}$  qui permet d'obtenir la seconde équation de **Kohn-Sham** à  $N_e$  états  $j$ .

On donne l'expression de la densité électronique en fonction des  $N_e$  fonctions d'onde  $j$ . C'est la troisième équation de *Schrödinger*.

Ces trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental (figure I-1). Tous les calculs de type DFT sont basés sur la résolution itérative de ces équations. Notons que pour la DFT, seules l'énergie totale, l'énergie de fermi et la densité électronique ont un sens physique. Les états et les énergies de **Kohn-Sham** ne sont que des intermédiaires de calcul. Néanmoins, ils sont utilisés dans de nombreux travaux scientifiques, pour calculer certaines grandeurs comme les structures de bande.



**Figure .I.1** : Interdépendance des équations de Kohn-Sham

#### I.2.4.3 .Traitement de terme d'échange et corrélation :

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitale de **Kohn-Sham** demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle  $E[\rho]$  a été réduite à une fonctionnelle universelle  $E_{HKI}[\rho]$  et finalement à une énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}[\rho]$ . A ce stade, il est nécessaire

d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation qui repose sur un certain nombre d'approximations :

### I.2.4.3.a. Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité local ou LDA [11] considère le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point  $r$ , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point  $r$  [12,13]. Ainsi, en un point  $r$  auquel correspond une densité  $n(r)$ , il sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité  $n(r)$ . L'énergie d'échange et corrélation  $E_{xcLDA}$  s'exprime alors de la manière suivant :

$$E_{xc}^{LDA} = \int n(r) \epsilon_{xc}(n(r)) d^3r \quad (I.23)$$

Où :  $\epsilon_{xc}$  représente l'énergie d'échange et corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité  $n$ . Elle peut-être considéré comme la somme d'une contribution d'échange et corrélation :

$$E_{xc} = E_{xc}^x + E_{xc}^c \quad (I.24)$$

Le terme d'échange  $E_{xc}^x$ , appelé échange de Dirac [14], est connu exactement par la relation suivante :

$$E_{xc}^x = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{f} n(\vec{r}) \right)^{\frac{3}{4}} \quad (I.25)$$

La partie corrélation  $E_{xc}^c$  ne peut être exprimée de manière exacte. L'approximation de ce terme est basée sur l'interpolation de résultats de calculs Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980) [15]. Aujourd'hui, il existe dans la littérature des paramétrisations, numériques ou analytiques de  $E_{xc}^c$  comme celle de Hedin et Lundqvist (1971) [16] ou Perdew et al [17].

En utilisant la LDA (I.23) pour une molécule ou un solide on suppose implicitement que l'on peut obtenir l'énergie d'échange-corrélation pour un système inhomogène en



considérant le gaz d'électrons comme homogène dans des portions infinitésimales de celui-ci. On peut alors appliquer localement à ces régions les résultats du gaz homogène et la sommation de ces contributions individuelles  $\int \epsilon_{xc}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$  donne une valeur approchée de l'échange-corrélation du système inhomogène.

Il va de soi que la validité de LDA suppose des systèmes où la densité électronique ne varie pas trop rapidement. L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1977 avec les travaux de Zunger et Freeman [18,19], ainsi que ceux de Moruzzi et al (1978) [20].

Enfin, notons qu'un précurseur de la LDA a été introduit par Slater en 1951 [21] où il proposa la méthode X comme une simplification de la méthode Hartree-Fock. Cette simplification aboutit à l'équation suivante :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_j^2 + V_{e-n}(r) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{Xr}^{LDA}(\vec{r}) \right) \psi_j(\vec{r}) = \epsilon_j \psi_j(\vec{r}) \quad (\text{I.26})$$

Avec le potentiel local  $V_X$  :

$$V_{Xr}(\dots) = -\frac{3}{4} r \left( \frac{3}{f} \dots(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I.27})$$

Dans l'équation (I.27),  $f$  désigne un paramètre qui a été initialement pris comme étant égal à 1. Par la suite il a été évalué pour tous les atomes neutres par Schwarz [22]. Il faut aussi noter que Kohn et Sham ont réalisé que l'équation X était équivalente à la LDA, si la corrélation était ignorée et si en plus  $f=2/3$ . La méthode X peut donc être considérée comme un formalisme de fonctionnelle de densité, qui néglige la corrélation et dont l'énergie est donnée par ;

$$E_X^{LDA} = -\frac{9}{8} r \left[ \frac{3}{4} \right]^{\frac{1}{3}} \int \dots(r)^{\frac{1}{3}} d\vec{r} \quad (\text{I.28})$$

### I.2.4.3.b. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

La plus grande source d'erreur de la LDA provient de l'énergie d'échange qui est souvent sous-estimée tandis que l'énergie de corrélation est souvent surestimée même si, en valeur absolue, sa contribution à l'énergie totale est plus petite. Ces deux erreurs ont tendance à s'annuler. Pour améliorer la précision des calculs DFT, nous avons besoin de meilleures approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation. Certains auteurs ont eu l'idée de définir une fonctionnelle de la densité qu'ils ont associée à ses dérivées propres dans le but de prendre en compte l'inhomogénéité du système. Dans un premier temps, la LDA fut traitée comme le premier terme d'un développement en série de **Taylor** :

$$E_{xc}^{GEA} [\dots] = \int v_{xc}^{GEA} (\dots(r)) \dots(r) dr + \int C_{xc} (\dots(r)) \frac{|\nabla \dots(r)|}{\dots^{3/4}(r)} dr + \dots \quad (I.29)$$

Cette forme de fonctionnelle est l'approximation du gradient (GEA ou *Gradient Expansion Approximation* en anglais). Malheureusement, ceci donne de plus mauvais résultats que la LDA. En effet, le trou d'échange-corrélation ne satisfait plus les conditions qui assuraient à la LDA un certain sens physique. Afin de corriger ces problèmes, la fonctionnelle ci-dessus a été modifiée pour la forcer à respecter les principales conditions aux limites. Nous obtenons alors l'approximation du gradient généralisé (GGA ou *Generalized Gradient Approximation* en anglais) à l'origine du succès de la DFT :

$$E_{xc}^{GGA} [\dots; \nabla \dots] = \int v_{xc}^{GGA} (\dots(r), \nabla \dots(r)) dr \quad (I.30)$$

Souvent les contributions pour l'échange et la corrélation sont développées séparément :

$$E_{xc}^{GGA} [\dots; \nabla \dots(r)] = v_{xc}^{GGA} (\dots, \nabla \dots) + v_{xc}^{GGA} (\dots, \nabla \dots) \quad (I.31)$$

Le problème majeur de la LDA provenant de l'échange, une attention toute particulière fut portée sur le développement de cette partie

$$v_x^{GGA} [\dots, \nabla \dots] = v_x^{LDA} - \int F(s(r)) \dots^{3/4}(r) dr \quad (I.32)$$

Où  $F$  est une fonction du gradient de densité réduite (sans dimension) :

$$s(r) = \frac{|\nabla \dots(r)|}{\dots^{3/4}(r)} \quad (\text{I..33})$$

En revanche, il existe plusieurs façons d'inclure le gradient de la densité [23, 24]. Dans ce travail, on a systématiquement préféré la formulation de *Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE)* [25] de la construction est transparente et libre de paramètres.

#### I.2.4.4. Résolution des équations de Kohn-Sham:

La résolution des équations de Kohn-Sham (I-24) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham écrites sous forme:

$$\Psi_j(\vec{r}) = \sum C_{jr} \phi_\alpha \quad (\text{I.34})$$

Où: les  $\phi_\alpha$  sont les fonctions de base et les  $C_j$  sont les fonctions de l'expansion. Puisque l'énergie totale est variation elle dans la DFT, la solution auto-cohérente des équations de **KS** revient à déterminer les  $C_j$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de **KS** pour les points de symétrie dans la première zone de *Brillouin* permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (I.2). On commence par injecter la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire:

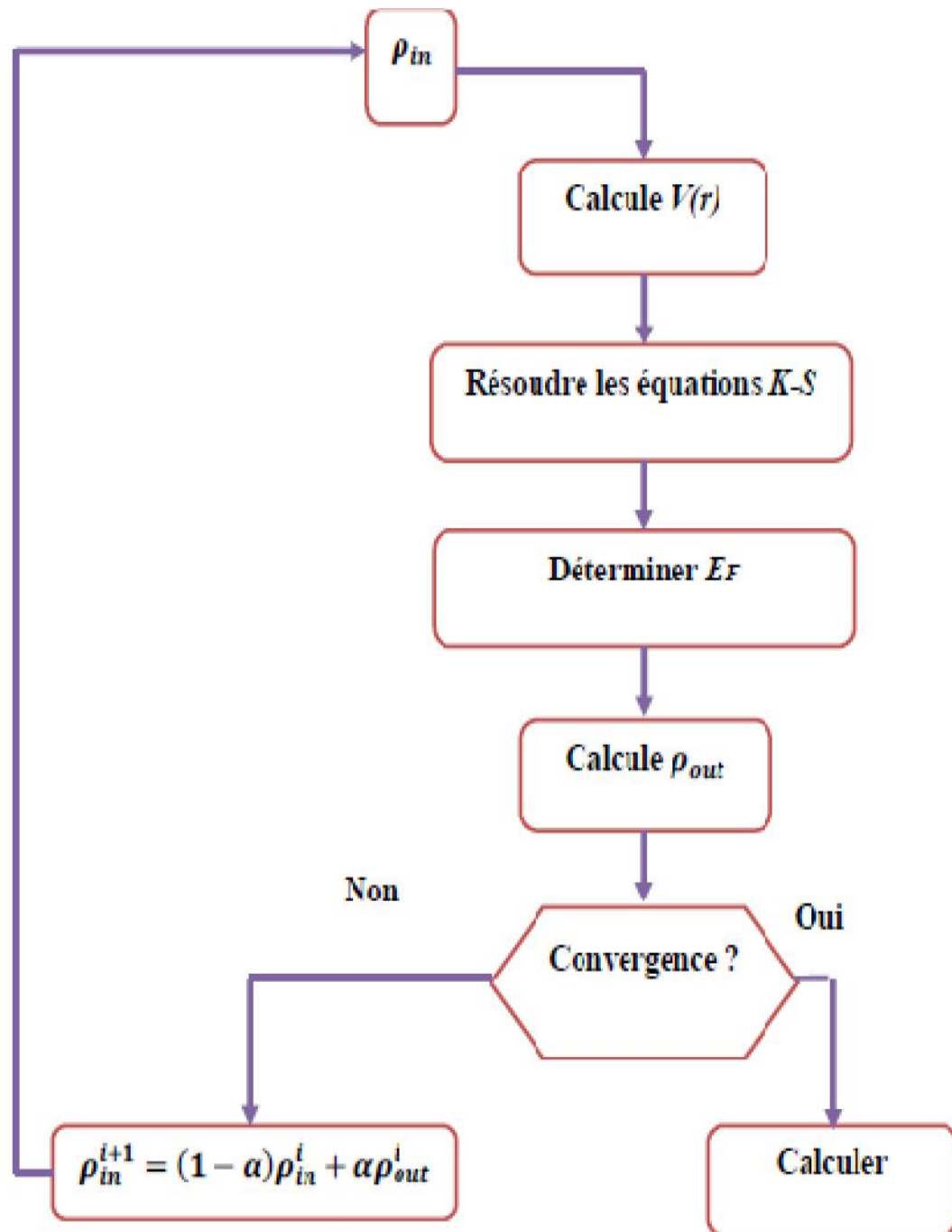
$$(H - v_j S) C_j = 0 \quad (\text{I.35})$$

Avec :  $H$  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. Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante:

$$\rho_{in}^{j+1} = (1 - r) \rho_{in}^j + r \rho_{out}^j \quad (\text{I.36})$$

$j$  représente la  $j$ ème itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée. On peut présenter ce cycle par le schéma ci-après:



**Figure I.2:** Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique DFT.

## RÉFÉRENCES

- [1] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc (London) **123**, 714, (1929).
- [2] E. Schrödinger, Ann.phys,**79**, 489, (1926); E.Schrodinger, Ann.Phys.,**79**, 361,(1926).
- [3] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik., **84**, 457, (1927).
- [4] D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. **24**, 89, (1928).
- [5] V. Fock, Z. Phys. **61**, 126(1930).
- [6] L. H. Thomas, The calculation of atomic fields, Proc. Cambridge Phil. Soc., **23**, 542, (1927).
- [7] E. Fermi, Un metodo satatistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome, Rend. Accad. Naz. Lincei, **6**, (1927) 602.
- [8] R. G. Parr and W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules (Oxford Science Publication), (1989).
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864, (1964).
- [10] W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev, **A1133**, 140, (1965).
- [11] R. M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics, (Plenum, NewYork), (1985).
- [12] A. D. Becke, Phys. Rev. A **38**, 3098, (1988).
- [13] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B **46**, 6671, (1992)
- [14] P. A. M. Dirac, Proc. Cam. Phil. Soc. **23**, 542, (1927).
- [15] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566, (1980).
- [16] L. Hedin and B. I. Lundqvist, Explicit local exchange- correlation potential, J. Phys. C **4**, 2064, (1971),.
- [17] J. P. Perdew and Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-xwsgaz correlation energy, Phys. Rev. B **45**, 13244, (1992).
- [18] A. Zunger and A. J.freeman, Phys. Rev. B **16**, 2901, (1977).
- [19] A. Zunger and A. J.freeman, Phys. Rev. B **16**, 4716, (1977).

- [20] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. William, *Calculated Electronic Properties of Metal*, Pergamon, New York (1978).
- [21] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385, (1951).
- [22] C. Fiolhais, F. Nogueira and M. Marques. *A première in Density Fonctionnelle Théorie*. Springer, (2003).
- [23] J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1665–1668 (1985).
- [24] J. P. Perdew, *Physica B* **1**, 172 (1991).
- [25] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).

---

# *Chapitre II*

## *Ondes planes augmentées linéarisées*

## II.1. Introduction

Comme la plupart des méthodes de calcul utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW) [1-2] est une procédure destinée à résoudre les équations de Kohn et Sham pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons, cela en introduisant des bases qui sont spécialement adaptées au problème. La méthode FP-LAPW

utilise un potentiel complet (FP pour *full potential*) qui est généré automatiquement, contrairement aux autres méthodes basées sur la DFT et qui utilisent un pseudopotentiel qu'il faut choisir dès le départ. La méthode FP-LAPW s'est avérée performante pour les calculs des propriétés physiques de matériaux qui ne dépassent pas un certain nombre d'électrons. La méthode FP-LAPW donne de bons résultats pour les oxydes binaires et ternaires de métaux de transition, notamment pour les composés étudiés dans le présent travail. Aussi, nous avons choisi d'utiliser la méthode FP-LAPW pour l'étude de propriétés de pérovskite cubique, SrTiO<sub>3</sub>.

## II.2. La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW):

Différentes méthodes de calcul ont été développées, basées sur le formalisme de la DFT. Toutes utilisent le fait qu'il est possible de séparer les états électroniques en deux: les états de coeur, très proches du noyau, fortement liés et les états de valence. Quelque que soit l'approche utilisée, ces états sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux seuls états de valence. Les états de coeur sont traités soit par un calcul atomique ou bien leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons de coeur étant ainsi éliminés. Par conséquent, les méthodes de la DFT sont classées en deux grandes catégories: les méthodes tout électrons et les approches dites pseudo-potentiels. De même pour les potentiels, il existe deux grandes classes: les potentiels tout électron et les pseudo-potentiels.

Dans la première catégorie, le potentiel peut être total (Full potentiel) dans le sens où aucune approximation n'est utilisée pour sa description. Si non, il peut être décrit par l'approximation Muffin Tin (MT) selon laquelle, le potentiel est supposé sphérique dans chaque atome du cristal.



Parmi les méthodes tout électron, on compte la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW). Cette méthode est plus précise à l'heure actuelle malgré qu'elle soit relativement lourde. Elle est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW).

### II. 3a. La méthode des ondes planes augmentées (APW):

Salter expose la méthode APW (*Augmented Plane Wave*) dans son article [1-2-3]. En 1937, il introduisit des ondes planes augmentées (APW) [4] comme des fonctions de base pour résoudre les équations de *Kohn et Sham* à un électron.

L'idée de cette méthode (APW) est que la cellule primitive est divisée en deux types de régions:

(I) Des sphères «Muffin-Tin» (MT) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons  $R$ .

(II) Une région interstitielle restante, notée (I), où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'onde utilisées sont des ondes planes :

$$W(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \text{ (I)} \\ \sum_{\ell m} A_{\ell m} U_{\ell}(r) Y_{\ell m}(r) & r \text{ (S)} \end{cases} \quad (\text{II-1})$$

où  $C_G$  et  $A_m$  sont les coefficients du développement,  $\Omega$  est le volume de la maille unitaire et  $E$  est la solution radiale de l'équation de Schrödinger

$$\left[ \frac{\partial}{\partial r^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) + E_{\ell} - rU_{\ell}(r) \right] = 0 \quad (\text{II-2})$$

où  $E$  est un paramètre et  $V$  est 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 s'annule aux limites de la sphère.

L'approximation muffin-tin donne de très bons résultats pour les matériaux compacts (hcp et cfc). Cependant, pour assurer la continuité aux limites des sphères dans la méthode APW, les coefficients  $A_m$  ont été définis en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes ; après quelques calculs algébriques, on obtient

$$A_{\ell m} = \frac{4 i^{\ell}}{1/2 U_{\ell}(R)_G} C_G j_{\ell}(|k+g|R) Y_{\ell m}^*(k+G) \quad (\text{II-3})$$

où  $R$  est le rayon de la sphère, l'origine étant prise au centre de la sphère. Les coefficients  $A_m$  sont alors déterminés par les coefficients des ondes planes  $C_G$  et les paramètres de l'énergie  $E$ . Ces paramètres sont variationnels dans la méthode APW. Les fonctions individuelles qui sont représentées par l'indice  $G$  et qui consistent en des ondes planes dans la région interstitielle et en des fonctions radiales dans les sphères sont appelées *ondes planes augmentées* (APWs).

La méthode APW ainsi construite présente quelques difficultés :

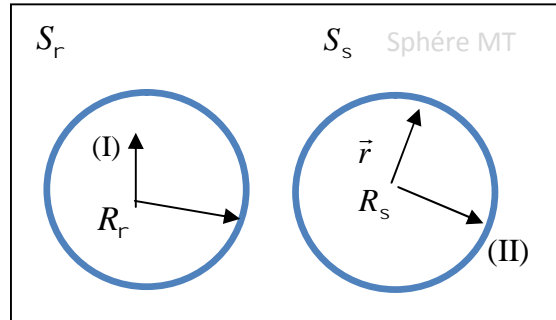
- 1- si  $E$  est pris comme un paramètre fixe au lieu d'être variationnel, la méthode APW se résumera simplement à utiliser les fonctions APW comme base. Ceci implique la résolution de l'équation séculaire  $(H-S)=0$ . Mais les fonctions APW ne sont pas orthogonales et ceci entraîne un terme de recouvrement non trivial  $S$ . De plus, les fonctions APW ne sont solutions de l'équation de Schrödinger à l'intérieur des sphères qu'à l'énergie  $E$ . Ceci entraîne un manque de liberté variationnelle qui implique l'impossibilité d'obtenir des énergies à un point fixe  $k$  à partir d'une seule diagonalisation ;
- 2-  $E(r)$  apparaît dans le dénominateur du coefficient  $A_m$ . Cependant, il y a des valeurs du paramètre de l'énergie  $E$  pour lesquelles  $E(r)$  s'annule à la limite de la sphère, causant ainsi un découplage des ondes planes et des fonctions radiales. C'est ce qu'on appelle le *problème de l'asymptote*. Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes apparaissent près de l'asymptote

Ainsi, et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par D.D. Koelling et G.O. Arbman [5] et par O.K. Andersen [6]. L'alternative de ce dernier était de représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales et de leurs dérivées, donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

#### II.4. La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW) :

La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW) est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW) de Slater par

l'introduction de bases qui sont spécialement adaptées au problème. Cette adaptation est réalisée en divisant la maille unitaire (figure II-1) en sphères atomiques non chevauchées centrées sur les sites atomiques. : le potentiel est supposé avoir une symétrie sphérique à l'intérieur des sphères (région (I)) et constant à l'extérieur (région (II)).



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

#### II.4.1. Les fonctions de base:

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

$$w(\mathbf{r}) = \sum_{\ell m} \left[ A_{\ell m} U_{\ell}(\mathbf{r}, E_{\ell}) + B_{\ell m} \dot{U}_{\ell}(\mathbf{r}, E_{\ell}) \right] Y_{\ell m}(\mathbf{r}) \quad (\text{II-4})$$

où  $U(r, E)$  est la solution régulière de l'équation radiale de Schrödinger pour l'énergie  $E$  choisie près du centre de la bande correspondante avec  $U \sim e^{-\kappa r}$  comme caractère et  $U \sim e^{i\kappa r}$  est la dérivée de  $E$  par rapport à l'énergie, prise à la même énergie  $E$  ; les coefficients  $B_m$  sont les coefficients de la dérivée, similaires aux  $A_m$ . Les fonctions radiales sont égalées aux valeurs des dérivées des ondes planes aux limites de la sphère. Les ondes planes augmentées de cette façon sont les fonctions de base de la méthode LAPW.

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

$$w(r) = \frac{1}{\sqrt{V_G}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} \quad (\text{II-5})$$

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

$$\psi_i = \sum_n C_n w_n(r) \quad (\text{II-6})$$

#### II.4.2. Les propriétés des fonctions de base :

Des simplifications sont entraînées par les combinaisons linéaires des fonctions  $U_\ell(r)$  et  $\dot{U}_\ell(r)$ . A l'intérieur des sphères, les ondes planes linéairement augmentées ont plus de liberté variationnelle que dans la méthode APW car si  $E$  diffère légèrement de l'énergie de bande  $\epsilon$ , une combinaison linéaire peut reproduire la fonction radiale de la méthode APW construite à l'énergie de bande :

$$U_\ell(\epsilon, r) = U_\ell(E_1, r) + (\epsilon - E_1) \dot{U}_\ell(r) + O((\epsilon - E_1)^2) \quad (\text{II-7})$$

La méthode APW reproduit correctement les fonctions d'onde. Le passage vers la méthode LAPW introduit des erreurs de l'ordre de  $(\epsilon - E_1)$  sur la fonction d'onde et des erreurs de l'ordre de  $(\epsilon - E_1)$  sur l'énergie de bande. Les ondes planes linéairement augmentées (LAPW) forment une bonne base et toutes les bandes de valence peuvent être traitées dans une seule fenêtre d'énergie.

#### II.4.3. Le rôle de la linéarisation

Avant de détailler la méthode LAPW, il semble important de parler du rôle de la linéarisation des énergies  $E_1$ . La méthode LAPW dérive de la méthode APW et s'y réduit lorsque  $E_1$  est égale à l'énergie de bande  $\epsilon$ . Les erreurs sur la fonction d'onde sont de l'ordre de  $(\epsilon - E_1)$  et celles sur les énergies de bande sont de l'ordre de  $(\epsilon - E_1)$ . Donc, il

semble nécessaire de poser  $E_l$  simplement près des centres des bandes d'intérêt pour assurer des résultats raisonnables et d'utiliser l'ordre connu des erreurs pour optimiser le choix de  $E_l$ . Alternativement, il peut être envisagé de calculer l'énergie totale pour plusieurs choix raisonnables de  $E_l$  et de sélectionner celui qui donne l'énergie la plus basse. Bien que ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles ont échoué dans plusieurs autres et la raison de ces échecs est liée à la présence des états de cœur étendus, appelés les états de semi-cœur, dans plusieurs éléments, particulièrement les métaux alcalins, les terres rares, les premiers métaux de transitions et les actinides.

Cependant, les fonctions augmentées  $U_\ell(r) Y_{\ell m}$  et  $\dot{U}_\ell(r) Y_{\ell m}$  sont orthogonales à n'importe quel état de cœur qui est strictement confiné dans les sphères. Or, ce choix n'est jamais satisfait exactement sauf dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même  $l$ . Comme résultat, il y aura une partie des états de cœur étendus contenue dans les fonctions d'onde de valence. Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états de cœur étendus varient selon le choix de  $E_l$ . Un problème très fréquent rencontré dans cette méthode, est le cas où il y'a un recouvrement entre les états de la base *LAPW* et les états du cœur. Ceci introduit de faux états de cœur dans le spectre d'énergie, connus sous le nom de bandes fantômes (*the ghost band*). Ces dernières sont faciles à identifier ; elles ont une très petite dispersion, sont hautement localisées dans les sphères, se produisent au-dessus de la valeur propre de l'état de cœur, apparaissent souvent dans la partie valence du spectre (car les fonctions radiales avec  $E_l$  ne sont pas adaptées à représenter la fonction d'onde de semi-cœur) et elles ont le caractère  $l$  de l'état du cœur. Néanmoins, elles empêchent les calculs d'aboutir sans une modification de  $E_l$ . La solution idéale pour les éliminer est d'utiliser une extension d'orbitales locales qui permet un traitement précis des états de cœur et des états de valence dans une seule fenêtre d'énergie, en ajoutant plus de liberté variationnelle pour un  $l$  donnée.

#### II.4.4. Solution de l'équation de Poisson :

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

$$\nabla^2 V_c(\mathbf{r}) = -4\pi \rho(\mathbf{r}) \quad (\text{II-8})$$

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

Avec les conditions aux limites, l'intégration de l'équation III-8 peut être effectuée efficacement dans une petite région. Cependant, en général, la solution dans l'espace réel n'est pas évidente. En d'autres mots, l'équation de Poisson est diagonale dans l'espace réciproque, donnant la solution triviale :

$$V_c(\mathbf{r}) = \frac{4\pi}{G^2} \rho(\mathbf{r}) \quad (\text{II-9})$$

Dans la méthode LAPW,  $\rho(\mathbf{r})$  contient la densité du cœur qui varie rapidement, alors le développement de Fourier  $\rho(\mathbf{r})$  ne converge pas. Ainsi, le comportement à courte portée de la densité dans le cœur atomique complique la formulation du réseau réciproque, tandis que le caractère à longue portée du potentiel de Coulomb complique l'approche de l'espace réel. Hamann [7] et Weinert [8] ont développé une méthode hybride. La technique est basée sur trois observations : (1) la densité de charge interstitielle est "lisse" et la partie qui varie rapidement est confinée dans les sphères ; (2) le potentiel de Coulomb à l'extérieur d'une sphère dépend seulement de la charge à l'extérieur de la sphère et des multipôles de la charge à l'intérieur ; (3) les ondes planes représentent une description complète de la densité de charge interstitielle puisque la transformée de Fourier de n'importe quelle fonction qui est confinée dans les sphères peut être ajoutée sans que la charge interstitielle change. La procédure est connue comme la méthode de la pseudo-charge : on calcule les multipôles du développement en ondes planes de la densité de charge interstitielle dans chaque sphère :

$$q_{\ell m} = c_{\ell m} \int_0^R r^{\ell+2} Y_{\ell, \ell}(r) dr \quad (\text{II-10})$$

où  $r$  est la coordonnée radiale  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ ,  $\mathbf{r}'$  est la position de la sphère en question et  $R$  est le rayon de la sphère. Les multipôles de l'onde plane  $q^{\text{pw}}$  sont calculés par un développement de la fonction de Bessel :

$$e^{iGr} = 4 \sum_{\ell m} e^{iGr} i^\ell J_\ell(Gr) Y_{\ell m}^*(G) Y_{\ell m}(r) \quad (\text{II-11})$$

L'intégrale nécessaire est :

$$\int_0^R r^{\ell+2} J_\ell(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{\ell+3} J_{\ell+1}(GR)}{GR} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{II-12})$$

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

$$\tilde{q}(r) = \sum_{\ell m} Q_{\ell m} \frac{1}{R^{\ell+3}} \left( \frac{r}{R} \right)^\ell \left( 1 - \frac{r^2}{R^2} \right)^N Y_{\ell m}(r) \quad (\text{II-13})$$

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

$$\tilde{q}_{\ell m} = Q_{\ell m} \frac{(\ell + 3/2) (N + 1)}{2 (\ell + N + \frac{5}{2})} = Q_{\ell m} \frac{2^N N! (2\ell + 1)}{(2\ell + 2N + 3)} \quad (\text{II-14})$$

Après ajout de la transformée de Fourier de l'équation (II-13) aux coefficients interstitiels des ondes planes, le potentiel de Coulomb  $V_{\text{pw}}$  est obtenu directement en

utilisant l'équation (II-15). On synthétise ensuite  $V_{pw}$  aux limites de la sphère en un développement d'harmoniques du réseau dans le but d'intégrer l'équation de Poisson dans l'espace réel et cela en utilisant l'équation (II-11). Ceci est fait avec simplicité car les  $K_v$  sont orthonormaux. Si :

$$V_{pw}(r) = Q_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(\hat{r}) = C_v V_v^{PW}(r) K_v(\hat{r}) = \sum_v V_v^{PW}(r) K(\hat{r}) \quad (\text{II-15})$$

$$\text{alors} \quad V^{pw}(r) = \sum_m C_{\ell m} V_{\ell m}^{pw}(r) \quad (\text{II-16})$$

où correspond à  $K$ .

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

$$\begin{aligned} V(r) = & V_{\ell m}^{pw}(R) \left[ \frac{r}{R} \right]^\ell + \frac{4}{2\ell+1} \left( \frac{1}{r^{\ell+1}} \int_0^r dr' r'^{\ell+2} \rho_v(r') + r^\ell \int_r^R dr' r'^{1-\ell} \rho_v(r') \right) \\ & + (r') \frac{4}{(2\ell+1) R^{2\ell+1}} \int_0^R dr' r'^{\ell+2} \rho_v(r'). \end{aligned} \quad (\text{II-17})$$

où  $R$  dénote le rayon de la sphère,  $\rho_v(r)$  est la partie radiale du développement des harmoniques du réseau de la densité de charge. Pour  $l=0$ , la charge du noyau est incluse dans  $\rho_0$ . Ceci, entraînera un ajout de la contribution du noyau au potentiel du Coulomb.

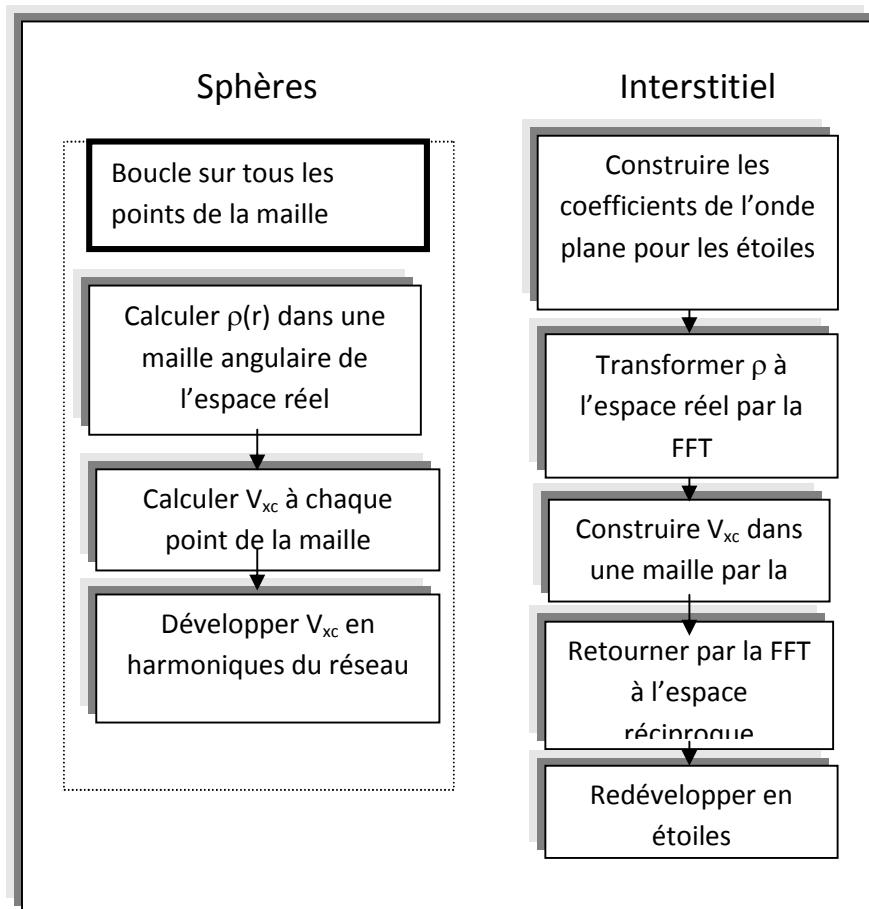
## II.5 Le potentiel d'échange et de corrélation :

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire, contrairement au potentiel coulombien. Il doit donc être calculé dans l'espace réel où il est, heureusement diagonal. La procédure est illustrée par le diagramme de la **figure II-3**. La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier [9,10]. Mattheiss [11] a utilisé la formule de Wigner [12] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :



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

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



**Figure II-2:** Le potentiel d'échange et de corrélation

### II.5.1. La synthèse des fonctions de base de la méthode LAPW :

Les fonctions de base, ondes planes linéairement augmentées, sont des ondes planes dans la région interstitielle et sont égales aux fonctions radiales à l'intérieur des sphères, avec la condition que les fonctions de base et leurs dérivées premières soient continues à la limite. Donc, la synthèse des fonctions de base de la méthode LAPW revient à déterminer :

- 1) les fonctions radiales  $U_\ell(\mathbf{r})$  et  $\dot{U}_\ell(\mathbf{r})$ ;
- 2) Les coefficients  $a_{\ell m}$  et  $b_{\ell m}$  qui satisfont la condition aux limites.

### II.5.2 La construction des fonctions radiales non relativistes

Dans l'application non relativiste, les fonctions radiales  $U_{\ell m}(\mathbf{r})$  sont les solutions de l'équation radiale de Schrödinger avec une moyenne sphérique du potentiel cristallin à l'énergie linéaire  $E_\ell$ . En unités atomiques on a :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r U_\ell(r) = 0 \quad (\text{II-18})$$

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r \dot{U}_\ell(r) = r U_\ell(r). \quad (\text{II-19})$$

Les équations différentielles doivent être résolues dans une maille radiale en utilisant, par exemple, la méthode prédicteur-correcteur [13]. Cependant, puisque l'équation (II.18) est linéaire, la norme de  $U_\ell$  est indéterminée et donne la solution  $\dot{U}_\ell$  de l'équation (II.19);  $\dot{U}_\ell + cU_\ell$  est aussi une solution avec  $c$  arbitraire. Il est pratique de forcer la normalisation et d'orthogonaliser  $U_\ell$  et  $\dot{U}_\ell$  :

$$\int_0^{R_\alpha} [rU_\ell(r)]^2 dr = 1 \quad (\text{II-20})$$

L'orthogonalisation de  $U_\ell(r)$  et de  $U_{\ell'}(r)$  se fait par :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_\ell(r) \dot{U}_{\ell'}(r) dr = 0 \quad (\text{II-21a})$$

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

$$R_\alpha^2 = [U'_\ell(R_\alpha) \dot{U}_{\ell'}(R_\alpha) - U_{\ell'}(R_\alpha) \dot{U}_\ell(R_\alpha)] = 1 \quad (\text{II-21b})$$

Avec ce choix, la norme de  $\dot{U}_\ell$  ( $\|\dot{U}_\ell\|$ ) fournit une indication sur l'intervalle dans lequel la linéarisation de l'énergie est une approximation raisonnable. Les erreurs de la linéarisation sont acceptables dans la plupart des cas où  $\|\dot{U}_\ell\| |E_\ell - \varepsilon| \leq 1$ ,  $E_\ell$  étant les paramètres de l'énergie pour les  $\ell$  correspondants pour lesquels la bande en question a un caractère significatif et  $\varepsilon$  l'énergie de bande. Différentes options sont possibles si un tel choix ne peut être déterminé :

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

Les deux premières options sont utilisées communément. La dernière, qui est généralement applicable, provoque une augmentation de la taille des bases qui est souvent interdite dans les codes conventionnels. Cependant, les nouvelles utilisations itératives de la méthode LAPW cherchent à augmenter la taille des bases et donc, dans cette méthode, la troisième option peut être une bonne alternative [14].

### II-5-3 Les fonctions radiales relativistes :

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

La modification relativiste consiste à remplacer les équations (II-18) et (II-19) par l'équation de Dirac et celle de sa dérivée par rapport à l'énergie et de retenir les termes relativistes lors de l'évaluation de la contribution de la sphère aux éléments de la matrice hamiltonienne. Cependant, il est pratique de négliger les effets spin-orbite à ce stade (l'approximation scalaire relativiste) puisque la taille de l'équation séculaire est doublée. Une technique a été présentée [38-41] pour résoudre l'équation de Dirac dans un potentiel à symétrie sphérique et dans laquelle les effets spin-orbite sont initialement négligés mais peuvent être introduits par la suite. La solution de l'équation de Dirac s'écrit comme suit :

$$\chi_{\kappa\mu} = \begin{bmatrix} g_{\mu} \\ -if_{\mu} \end{bmatrix}, \quad (\text{II-22})$$

où  $\kappa$  est le nombre quantique relativiste,  $\chi_{\kappa\mu}$  représente les deux composantes spin-orbitales. Koelling et Harmon [43] ont utilisé une nouvelle fonction :

$$g_{\mu} = \frac{1}{2Mc} g'_{\mu}, \quad (\text{II-23})$$

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

$$M = m + \frac{1}{2c^2} (E - V) \quad (\text{II-24})$$

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

$${}_{\ell ms} = \left[ \frac{\mathbf{i}}{2Mc} \mathbf{r} \left( \begin{array}{c} \mathbf{g}_\ell \mathbf{Y}_{\ell m} \chi_s \\ -\mathbf{g}'_\ell + \frac{1}{r} \mathbf{g}_\ell \cdot \mathbf{L} \end{array} \right) \mathbf{Y}_{\ell m} \chi_s \right] \quad (\text{II-25})$$

où  $\chi$  est la composante spin-orbite non relativiste. En posant  $\mathbf{P}_\ell = r\mathbf{g}_\ell$  et  $\mathbf{Q}_\ell = r\mathbf{c}\phi_\ell$ , les équations scalaires relativistes deviennent :

$$p'_\ell = 2MQ_\ell + \frac{1}{r}P_\ell$$

$$\dot{\mathbf{Q}}_\ell = -\frac{1}{r}\mathbf{Q}_\ell + \left[ \frac{\ell(\ell+1)}{2Mr^2} + (\mathbf{V} - \mathbf{E}_\ell) \right] \mathbf{P}_\ell \quad (\text{II-26})$$

Et

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

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{\mathbf{Q}}{\mathbf{P}} = c \frac{\left[ \ell(\ell+1) + 1 - (2Z/c)^2 \right]^{1/2} - 1}{(2/c)} \quad (\text{II-28})$$

Le terme spin-orbite peut être inclus en ajoutant  $\left( -\mathbf{V}'/4M^2c^2 \right) (\mathbf{+1})\mathbf{P}$  au membre de droite de l'équation (II-26). La dérivée par rapport à l'énergie est similaire au cas non relativiste :

$$\dot{\mathbf{P}}'_\ell = 2 \left( \dot{\mathbf{M}} \mathbf{Q}_\ell + \mathbf{M} \dot{\mathbf{Q}}_\ell \right) + \frac{1}{r} \dot{\mathbf{P}}_\ell \quad (\text{II-29})$$

et

$$\dot{\mathbf{Q}}_\ell = -\frac{1}{r} \dot{\mathbf{Q}}_\ell + \left[ \frac{\ell(\ell+1)}{2Mr^2} + (\mathbf{V} - \mathbf{E}_\ell) \right] \dot{\mathbf{P}}_\ell - \left[ \frac{\ell(\ell+1)\dot{\mathbf{M}}}{2M^2r^2} + 1 \right] \mathbf{P}_\ell. \quad (\text{II-30})$$

Les composantes  $g_\ell$  et  $f_\ell$  peuvent être déterminées en utilisant les définitions de  $P_\ell$ ,  $Q_\ell$  et  $w_\ell$ . Les deux composantes sont utilisées dans la construction de la densité de charge ou pour l'évaluation des éléments de matrice (pour les composantes non sphériques de

l'hamiltonien, par exemple). Ainsi la quantité  $U^2$  est remplacée dans l'équation (II-20) de normalisation par le terme  $g^2 + f^2$ .

#### II.5.4. Les coefficients $A_m$ et $B_m$ :

Les coefficients  $A_m$  et  $B_m$  sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées premières d'être continues aux limites des sphères de MT. Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle :

$$\psi(k_n) = e^{-1/2} \exp ik_n r \quad (\text{II-31})$$

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

$$\psi(k_n) = [A_{\ell m} U_{\ell}(E_{\ell}) + B_{\ell m} \dot{U}_{\ell}(E_{\ell})] Y_{\ell m}(r) \quad (\text{II-32})$$

Dans l'équation II-33,  $\Omega$  est le volume de la cellule,  $k$  est le vecteur d'onde et  $K_n$  est un vecteur du réseau réciproque. A l'opposé du formalisme de la méthode APW standard, dans laquelle l'énergie  $E_{\ell}$  est constante, la méthode FP-LAPW permet de choisir des valeurs différentes du paramètre  $E_{\ell}$  suivant la valeur du moment angulaire. La condition aux limites à la surface de la sphère de MT permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh :

$$\psi(k_n, R_r) = 4f\Omega^{-1/2} \sum_{\ell m} i^{\ell} j_{\ell}(k_n R_r) Y_{\ell m}(k_n) Y_{\ell m}(R_r) \quad (\text{II-33})$$

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

$$a_{\ell m}(k_n) = 4 \Omega^{-1/2} i^{\ell} Y_{\ell m}^*(k_n) a_{\ell}(k_n)$$

$$a_{\ell}(k_n) = \frac{\dot{U}_{\ell}(d/dr) j_{\ell}(k_n R_r) - (d\dot{U}_{\ell}/dr) j_{\ell}(k_n R_r)}{R_r^2 [(dU_{\ell}/dr) \dot{U}_{\ell} - U_{\ell} (d\dot{U}_{\ell}/dr)]} \quad (\text{II-34})$$

$$B_{\ell m}(k_n) = 4fR_r^2\Omega^{-1/2}i^\ell Y_{\ell m}(k_n)b_\ell(k_n)$$

$$b_\ell(k_n) = \frac{(dU_\ell/dr)j_\ell(k_n R_r) - U_\ell(d/dr)j_\ell(k_n R_r)}{R_r^2[(dU_\ell/dr)\dot{U}_\ell - U_\ell(d\dot{U}_\ell/dr)]}$$

Compte tenu de l'équation (II-34), (II-33) devient :

$$B_{\ell m}(k_n) = 4R_r^2\Omega^{-1/2}i^\ell Y_{\ell m}(k_n)a_\ell(k_n)$$

$$a_\ell(k_n) = [\dot{U}_\ell j'_\ell(n) - U'_\ell j_\ell(n)]$$

$$B_{\ell m}(k_n) = 4fR_r^2\Omega^{-1/2}i^\ell Y_{\ell m}(k_n)b_\ell(k_n) \quad (\text{II-35})$$

$$b_\ell(k_n) = [u'_\ell j_\ell(n) - u_\ell j'_\ell(n)]$$

où  $j_\ell(k_n R_\alpha)$  est remplacé par  $i_\ell(n)$ . Cette procédure dans la méthode FP-LAPW a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaissait dans la méthode APW.

### II.6.1. Avantages de la méthode LAPW :

Les avantages de la méthode LAPW sont :

- 1- il n'y a pas de problème d'asymptote car la contrainte supplémentaire, c'est-à-dire la continuité de la dérivée, assure le non découlement des ondes planes et des orbitales locales ;
- 2- dans les sphères, les fonctions de base de la méthode LAPW ont une meilleure flexibilité que celles de la méthode APW, car on a deux fonctions à la place d'une. Ceci signifie qu'il n'y a pas de difficultés dans le traitement des potentiels non sphériques ;
- 3- les bandes d'énergie précises à un point  $k$  donné sont obtenues avec une seule Diagonalisation ;
- 4- la convergence est obtenue plus rapidement ;
- 5- le temps de calcul est réduit comparativement à la méthode APW.

### II.6.2. Le développement en orbitales locales :

Le développement de la méthode LAPW consiste en une modification des orbitales locales de la base afin d'éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie, en particulier les états de semi-cœur. Plusieurs propositions ont été faites par Takeda et J.Kubler [16], Smrcka [17], Petru [18] et Schanghnessy [19]. Récemment, Singh [20] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales, correspondant à deux énergies différentes, et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions :

$$\psi_{\ell m} = [A_{\ell m} U_{\ell}(r, E_{1,\ell}) + B_{\ell m} \dot{U}_{\ell}(r, E_{1,\ell}) + C_{\ell m} U_{\ell}(r, E_{2,\ell})] Y_{\ell m} \quad (\text{II-36})$$

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

### II.6.3. La méthode LAPW avec les orbitales locales ( LAPW+LO ) :

Dans beaucoup de cas, il est souhaitable de distinguer trois types d'états électroniques : les états de cœur, les états de semi-cœur et les états de valence. Par exemple, le titane a les états de cœur 1s 2s 2p, les états de semi-cœur 3s 3p et les états de valence 3d 4s 4p. Les états de cœur sont ceux dont la charge est entièrement confinée à l'intérieur de la sphère atomique correspondante. Ils sont profonds en l'énergie, entre 7 à 10 Ry au-dessous de l'énergie de Fermi et ne participent pas aux liaisons chimiques avec les autres atomes.

Les états de semi-cœur sont ceux dont la charge n'est pas complètement confinée à l'intérieur de la sphère atomique. En énergie ils sont entre 1 et 7 Ry au-dessous du niveau de Fermi

Les états de valence sont énergétiquement les états (occupés) les plus élevés et ont une partie significative de leur charge en dehors de la sphère.

Afin d'améliorer la linéarisation (c.-à-d. pour augmenter la flexibilité de la base) et rendre le traitement le plus cohérent possible, on ajoute une base composée par des



orbitales locales (LO) [20] et qui sont des combinaisons linéaires de deux fonctions radiales à deux énergies différentes (par exemple au 3s et 4s) :

$$\left\{ \begin{array}{l} 0 \quad r \notin s_r \\ \left[ \begin{array}{l} U_{\ell m}^{\prime, LO}(\mathbf{r}') \\ + B_{\ell m}^{\prime, LO} \dot{U}_{\ell m}^{\prime}(\mathbf{r}', 1, \ell) \\ + C_{\ell m}^{\prime, LO} U_{\ell m}^{\prime}(\mathbf{r}', 2, \ell) \end{array} \right] U_{\ell m}^{\ell}(\mathbf{r}') \quad r \in s_r \end{array} \right\} \quad (\text{II-37})$$

Une orbitale locale est définie, en particulier, par  $\ell$ ,  $m$  et un atome ; le « ' », indique que tous les atomes dans la maille élémentaire sont considérés.  $E_{1, \ell}^{\alpha k}$  est l'énergie linéarisée pour le plus haut des deux états (4p dans notre exemple). Les trois coefficients  $A_{\ell m}^{r', LO}$ ,  $B_{\ell m}^{r', LO}$  et  $C_{\ell m}^{r', LO}$  sont déterminés comme suit : les fonctions  $w^{LO}$  doivent être normalisées et la valeur de la pente à la frontière de la sphère est nulle.

L'addition des orbitales locales augmente la dimension de la base LAPW. Le temps de calcul est légèrement augmenté ce qui permet d'obtenir une meilleure précision

#### II-6-4 La méthode APW+lo :

Sjöstedt *et al.* [21] ont prouvé que la méthode standard LAPW avec l'addition d'orbitales locales sur les ondes planes n'est pas la manière la plus efficace pour linéariser la méthode APW de Slater. En ajoutant une base lo (orbitales locales), l'ensemble sera indépendant d'énergie  $E$  et de la même dimension que la méthode APW, dans ce sens APW+lo combine les deux bases APW et LAPW+LO

$$u_{\ell m}^{\mathbf{k}_n} = \sum_{\ell m} [A_{\ell m, \mathbf{k}_n} u_{\ell}(\mathbf{r}, E_{\ell})] Y_{\ell m}(r) \quad (\text{II-38})$$

$$u_{\ell m}^{\text{lo}} = [A_{\ell m} u_{\ell}(\mathbf{r}; E_{1, \ell}) + B_{\ell m} \dot{u}_{\ell}(\mathbf{r}; E_{1, \ell})] Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (\text{II-39})$$

Cette nouvelle base *lo*, dénotée avec des lettres minuscules pour la distinguer du LO de l'équation (II-37) ressemble à la base LAPW sauf que  $A_{\ell m}$  et  $B_{\ell m}$  ne dépendent pas de  $\mathbf{k}_n$  et sont déterminés par la condition que *lo* doit être normalisée et nulle à la frontière

de la sphère. Ainsi, on construit les fonctions de base qui sont continues à la frontière de la sphère et qui rendent nécessaire d'inclure les termes de surface dans la partie de l'énergie cinétique de l'hamiltonien. Notons, cependant, que la fonction d'onde est, naturellement, lisse et différentiable. Comme il a été montré par Madsen *et al.* [22], ce nouveau schéma mène à des résultats pratiquement identiques à ceux de la méthode LAPW, mais permet de réduire RKmax d'environ une unité et mène à une base sensiblement plus petite (jusqu'à 50 %), le temps de calcul se réduit ainsi sensiblement. Dans le calcul, on peut utiliser un mélange de bases LAPW de APW+lo pour différents atomes et même différentes valeurs de  $\ell$  pour le même atome [22].

### II.6.5 L'ensemble de base mixte LAPW/APW+lo :

Sous sa forme générale, la méthode LAPW (APW+lo) développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} V_{LM}(r)Y_{LM} & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ V_K \exp(ikr) & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II-40})$$

Ainsi, aucune approximation de forme n'est faite. Ce procédé est fréquemment appelé *méthode du potentiel complet FP-LAPW*. L'*approximation muffin-tin* (LMTO) utilisée dans les premiers calculs de bandes consiste à tenir compte seulement de la composante  $l=0$  dans la première expression de l'équation (II-17) et seulement de la composante  $k=0$  dans la seconde. Ce procédé beaucoup plus ancien consiste à prendre la moyenne sphérique à l'intérieur des sphères et la moyenne de volume dans la région interstitielle.

### II.7. Le code Wien2k :

La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW) s'est avérée être une des méthodes les plus précises pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité. La méthode des ondes planes linéairement augmentées avec un potentiel complet généré automatiquement (FP-LAPW) pour les solides cristallins a été développée pendant plus de vingt ans. Une première version, appelée *wien*, a

été éditée par P. Blaha et *al.* [23]. Des versions mises à jour les années suivantes et sensiblement améliorées ont été développées par la suite (WIEN93, WIEN95 et WIEN97). Une version ultérieure, WIEN2k, est disponible. Elle est basée sur un ensemble de base alternatif qui permet une amélioration significative, particulièrement en termes de vitesse, d'universalité et de facilité d'emploi.

### II.7.1. Wien2k :

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-(L) APW+lo, implémentée dans le code Wien2k [24]. Le code Wien2k consiste en différents programmes indépendants (figure (2.2)) 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.

**LSTART** : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du coeur 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 Brouillin.

**DSTART** : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle self consistant 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 pour la densité.

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

**LAPW2** : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

**LCORE** : Calcul les états du coeur et les densités.

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

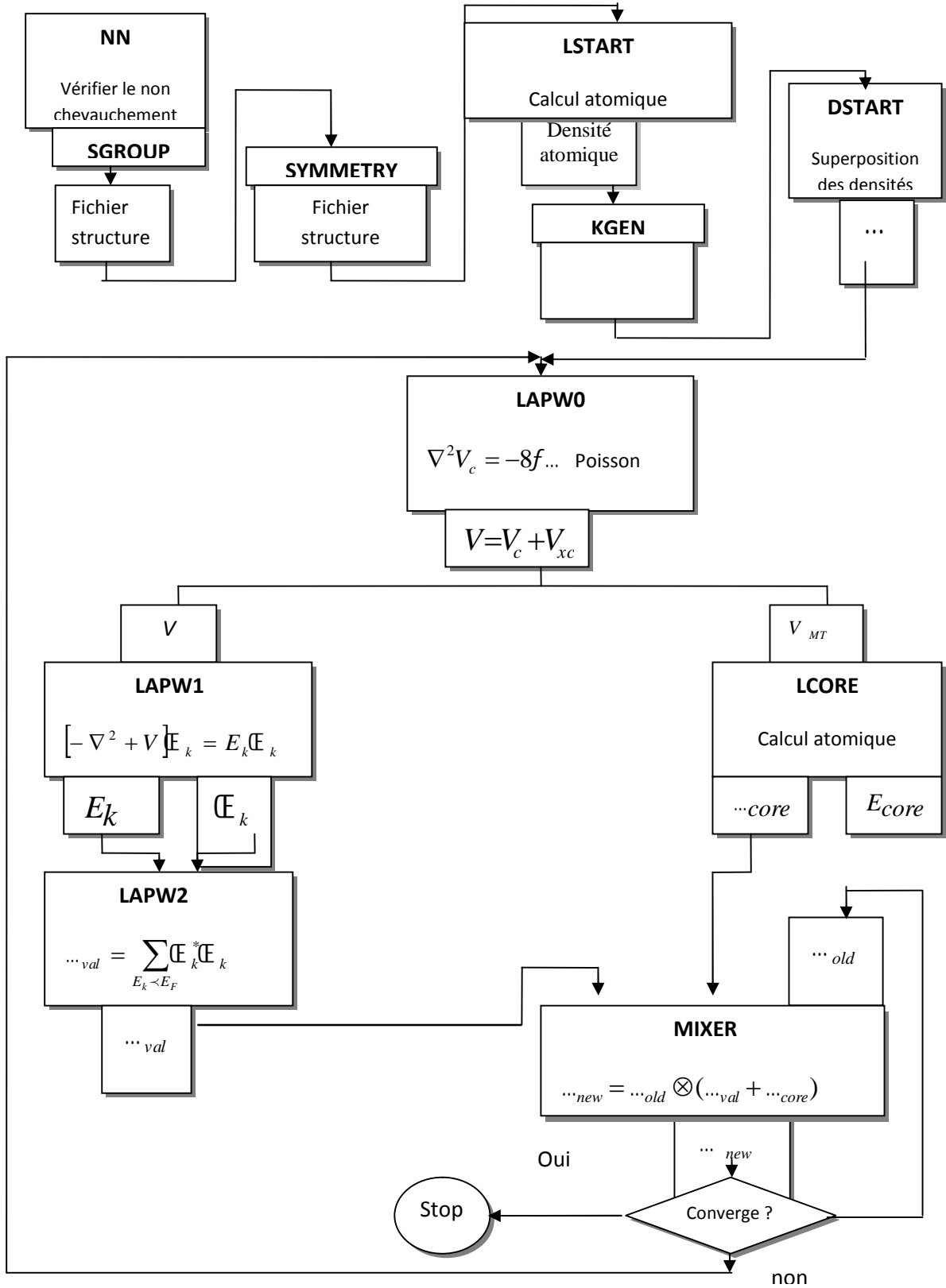


Figure II-3 : L'organigramme du programme de wien2k

**Références bibliographiques**

- [1] J. C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [2] J. C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, **35** (1937).
- [3] T. Loucks. The Augmented Plane Wave Method, Benjamin, New York (1967).
- [4] Im Tsidilkovski, Band structure of semiconductors, **19**, 35 (1982).
- [5] D. D. Koelling and G. O. Ahrman, J. Phys. F**5**, 2041 (1975).
- [6] O. K. Andersen, Phys. Rev. B**12**, 3060 (1975).
- [7] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **42**, 662 (1979).
- [8] M. Weinert, J. Math. Phys. **22**, 2433 (1981).
- [9] R.C. Singleton, IEEE Trans. Audio and Electroacoustics **17**, 93 (1969).
- [10] A.D. McLaren, Math. Comp. **17**, 361 (1963).
- [11] L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, Phys. Rev. B **33**, 823 (1986).
- [12] J. Koringa, Physica **13**, 392 (1947).
- [13] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, and W.T. Vetterling, *Numerical recipes inFORTRAN : the art of scientific computing*, Cambridge University Press, Cambridge, 2<sup>nd</sup> edition, 1992.
- [14] S. Goedecker, Phys. Rev. B **47**, 9881 (1993).
- [15] D.D. Koelling and B.N. Harmon, J. Phys. C: Sol. St. Phys. **10**, 3107 (1977).
- [16] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F **5**, 661 (1979).
- [17] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B **34**, 694 (1984).
- [18] J. Petru and L. Smrcka, Czech. J. Phys. B **35**, 62 (1985).
- [19] D.J. Shaughnessy, G.R. Evans and M.I. Drby, J. Phys. F **14**, 1671(1987).
- [20] D. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388 (1991).
- [21] E. Sjostedt, L. Nordström, and D.J. Singh, Solid State Commun. **114**, 15 (2000).
- [22] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz K, E. Sjöstedt, and L. Nordström, Phys. Rev. B**64**, 195134
- [23] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. **52**, 153 (1989). 2001).
- [24] X.-G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **81**, 1038 (1998).

---

# *Chapitre III*

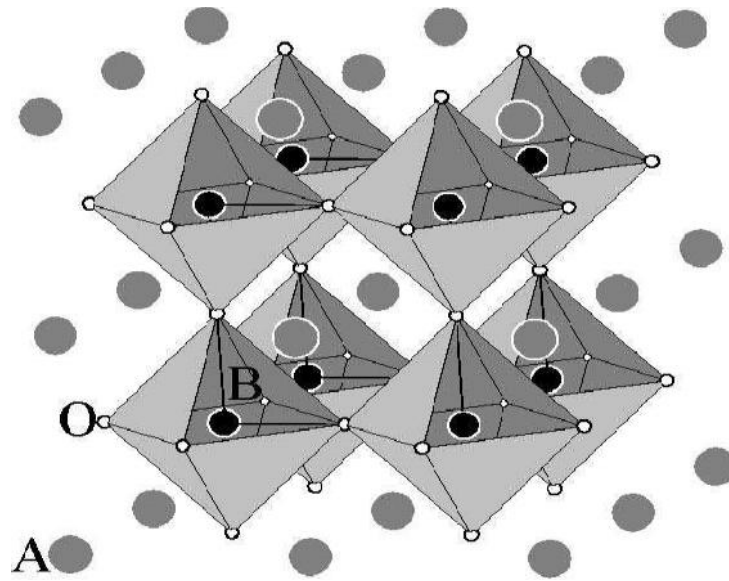
*Résultats et Discussion*  
*Propriétés structurales,*  
*électroniques et élastiques du*  
*composé SrTiO<sub>3</sub>*

## Présentation de matériaux

### III.1. Introduction

Le nom *pérovskite* désignait à l'origine le minéral  $CaTiO_3$  (titanate de calcium), découvert en 1839 par Gustav Rose dans l'Oural et nommé pérovskite en l'honneur du minéralogiste russe Lev Alekseïevitch Pérovskite (1792-1856). L'appellation *pérovskite* a été étendue par la suite aux composés cristallins de formule  $ABX_3$  où A et B sont des cations et X est un anion. Une famille importante de pérovskites est celle constituée par les oxydes ternaires de formule  $ABO_3$  ( $X = O$ ).

La structure pérovskite  $ABO_3$  est constituée d'un enchaînement tridimensionnel d'octaèdres  $BO_6$  connectés par les sommets tandis que le cation A est entouré de 12 atomes d'oxygène (figure III-1). Elle est souvent cubique, de groupe spatial  $Pm-3m$  (groupe spatial n°221 dans les tables cristallographiques internationales). Elle peut être de symétrie plus basse : quadratique ou orthorhombique ( $LaBO_3$  avec  $B = Cr$  ou  $Ti$ , par exemple), voire même rhomboédrique ( $LaBO_3$  avec  $B = Mn, Ni, Co$  ou  $Cu$ , par exemple). De façon plus générale, la symétrie est imposée par la taille des cations A et B. Parmi les éléments pouvant intégrer le site A, on peut citer : Sr. Parmi ceux pouvant intégrer le site B, on peut mentionner Ti.



**Figure III-1** : Structure cristalline des pérovskites ABO<sub>3</sub>

Le facteur de tolérance de Goldschmidt [1],  $t$ , quantifie les contraintes dans la structure pérovskite en fonction des rayons ioniques ( $r_A$ ,  $r_B$  et  $r_O$ ) ou des distances intra-atomiques A-O et B-O :

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

Si le facteur  $t$  est proche de 1, les contraintes sont faibles et la symétrie est cubique, de groupe spatial  $Pm\bar{3}m$ . Au contraire, plus  $t$  s'éloigne de 1, plus les contraintes sont importantes et plus la symétrie est basse. Pour  $t > 1$ , la liaison A-O est étirée et la symétrie est rhomboédrique alors que pour  $0.84 < t < 0.9$ , la liaison A-O est comprimée et la structure est plutôt orthorhombique ou quadratique (tétragonale). La séquence généralement observée, entièrement ou en partie, pour les transitions de phase des pérovskites ABO<sub>3</sub> est la suivante :

cubique ( $Pm\bar{3}m$ ) ( $t \sim 1$ )       $I4/mcm$       tétragonale ( $Cmcm$ )  
 orthorhombique ( $Pbnm$ ) ( $t \sim 0.9$ ).

Si la limite  $t = 0.84$  est dépassée, la structure pérovskite 3D n'est plus stable et on obtient des phases en couches, type LiNbO<sub>3</sub>. Le relâchement des



contraintes impose des distorsions du réseau notamment des rotations des octaèdres BO<sub>6</sub>, que l'on nommera par la suite par le mot anglais *tilting*. Les octaèdres BO<sub>6</sub> tournent autour des axes cristallographiques de plus haute symétrie afin de diminuer les contraintes. Des études structurales détaillées sur un très grand nombre de composés pérovskites ont été réalisées, d'abord par A.M. Glazer [2] puis par P. Woodward [3]. Ces auteurs ont notamment caractérisé et classifié les directions de *tilting* possibles selon une nomenclature tenant compte du nombre d'axes de rotation des octaèdres. Il existe deux types de brisure de symétrie. Celle-ci peut être induite soit par une modification des directions de *tilting* des octaèdres BO<sub>6</sub> soit par un déplacement des cations comme dans le cas des composés à transition ferroélectrique.

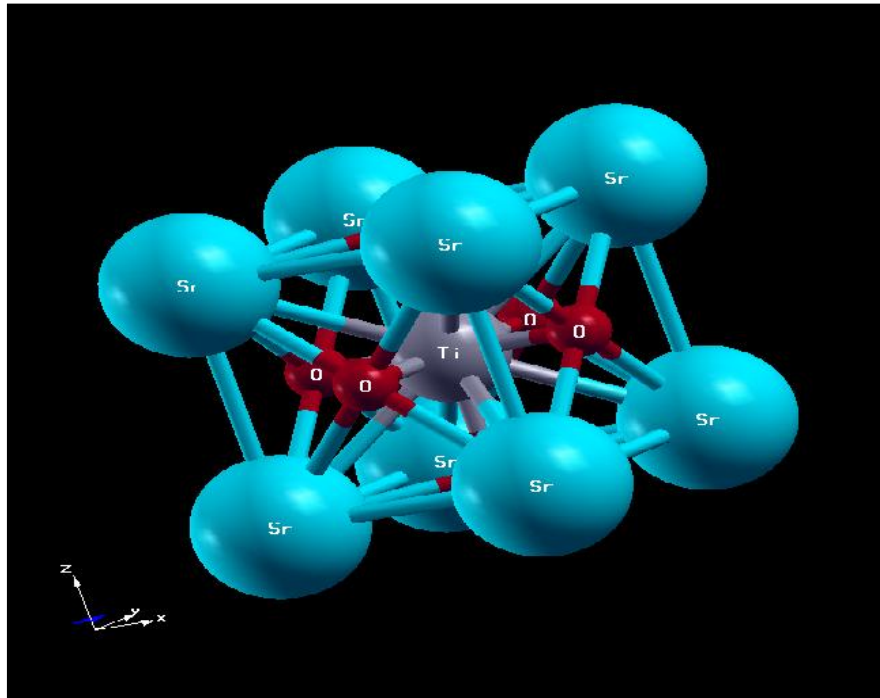
### III.2. SrTiO<sub>3</sub> :

Titanate de strontium SrTiO<sub>3</sub>, Le composé de formule chimique générale de ABO<sub>3</sub> oxydes pérovskite groupe ou A et B sont des éléments avec différentes valences et rayons ioniques, la structure et les propriétés des oxydes de pérovskite ABO<sub>3</sub> sont intimement liés aux anions et cations de taille [4].

A température ambiante, SrTiO<sub>3</sub> est cubique, de groupe spatial *Pm3m* et de paramètre de maille 3.905 Å [5-6]. La pérovskite SrTiO<sub>3</sub> subit une transition de phase à 105 K et devient tétragonale ( $a = b < c$ ). Le point de fusion de SrTiO<sub>3</sub> est à 2350 K. Dans SrTiO<sub>3</sub> cubique, l'ion Sr est entouré de douze ions oxygène. L'ion Ti, plus petit, est entouré de six ions oxygène (voir fig. III-2). SrTiO<sub>3</sub> est isolant avec un gap de 3.2-3.3 eV environ [7]. Sa permittivité est élevée (277). Les surfaces de SrTiO<sub>3</sub> sont plates et sont chimiquement et Mécaniquement stables. Du fait de ses propriétés structurales et isolantes, par ailleurs Modulables par dopage ou par

l'utilisation de multicouches,  $\text{SrTiO}_3$  permet de répondre à de nombreuses applications : substrat pour l'épitaxie des supraconducteurs [8] ; électrode pour la photocatalyse de l'eau [9], couche tampon [10], diélectrique de grille, isolant pour mémoires à accès aléatoire dynamique (DRAM) [11]. Pour les applications en microélectronique,  $\text{SrTiO}_3$  devrait constituer un matériau séduisant, à condition de conserver ses propriétés lorsqu'il est exploité en couches minces. En particulier, la permittivité élevée mesurée sur des monocristaux pourrait permettre de réduire les épaisseurs équivalentes électriques des oxydes de grille ou augmenter la densité surfacique de stockage des dispositifs DRAM.

Dans la phase cubique, le seul degré de liberté est le paramètre de maille alors que toutes les coordonnées atomiques sont fixées par symétrie. On se ramène généralement à représentations distinctes mais équivalentes qui diffèrent par le choix de l'origine de la maille. Si l'atome Sr est choisi comme origine, les atomes d'oxygène occupent les centres des faces du cube, et l'atome Ti centrée du cube voire (fig. III-2).



**Figure III-2 :** Représentations de la structure pérovskite cubique ABO<sub>3</sub> (SrTiO<sub>3</sub>)

**Tableau III.1 :** Positions atomiques dans la phase cubique pérovskite de SrTiO<sub>3</sub> *Pm-3m*

origine : SrTiO <sub>3</sub> (fig. III-2)
<b>Sr (0, 0, 0)</b>
<b>Ti (0.5, 0.5, 0.5)</b>
<b>O1 (0, 0.5, 0.5)</b>
<b>O2 (0.5, 0, 0.5)</b>
<b>O3 (0.5, 0.5, 0)</b>

**Tableau III.2** : Configuration électronique des éléments et t Facteur de tolérance et symétrie cristalline à température ambiante de SrTiO<sub>3</sub> Réf [12]

Configuration électronique	Facteur de tolérance ( <i>t</i> )	Système Cristallin	Groupe spatial
Sr : [Kr] 5s <sup>2</sup>	1.002	Cubique	<i>Pm3m</i>
Ti : [Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>2</sup>			
O : [He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>			

### III.3. Les détails de calcul :

Dans ce mémoire, les calculs ont été réalisés en utilisant le code Wien2k [13], qui est une implémentation de la méthode FP-(L) APW dans le cadre de la DFT . Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre de approximations suivantes :

L'approximation du gradient généralisé **GGA** para métrisée par **Perdew, Burke, Ernzerhof (1996)** [14]

En considérant ce déficit ont construit une nouvelle forme de la fonctionnelle de la GGA qui a été désignée pour donner un meilleur potentiel d'échange et de corrélation aux dépens de moins d'accord en ce qui concerne l'énergie d'échange. Cette approche, qui s'appelle GGA [14], fournit un meilleur gap et quelques autres propriétés qui dépendent Principalement de l'exactitude du potentiel d'échange et de corrélation. Par contre, dans cette Méthode, les quantités qui dépendent d'une description exacte de l'énergie d'échange Ex telle Que le volume d'équilibre et le module de compressibilité (Bulk modulus) sont en désaccord avec l'expérience..

Dans la méthode (FP-(L)APW), la cellule unitaire est divisée en deux régions : (i) les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (Muffin-tin sphères) de rayon RMT, (ii) la région interstitielle (la région qui reste).

Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développées en combinaison harmoniques sphériques autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-tin avec un cutoff (rayon de coupure)  $l_{max}=10$ , et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un cutoff (rayon de coupure)  $min\ max * mt\ R\ K$  (où  $min\ mt\ R$  est le plus petit rayon de la sphère MT, Max est le cutoff du vecteur d'onde pour les ondes planes).

La première étape dans ce genre de calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul.

Les rayons de Muffin-tin (Rmt), donnés en unités atomiques (u.a)

- 1- Assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-tin).
- 2- éviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).

Les fonctions de base, les densités d'électrons et le potentiel sont calculés avec la géométrie du champ self-consistent. Ces quantités sont développées en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire dans les sphères atomiques avec un *cut-off*  $max = 10$ , et en séries de Fourier dans la région interstitielle Les fonctions d'onde dans la région interstitielle sont développées en ondes planes avec une coupure à  $k_{max} * RMT = 8$  où  $RMT$  est le rayon moyen des sphères muffin-tin.. Nous avons utilisé pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin une grille [14x14x14] avec 84 points spéciaux, correspondant à 3000 points dans la zone de Brillouin..

Le processus des calculs itératifs se répète jusqu'à ce que la convergence de l'énergie totale du cristal sera stable à l'intérieur de  $10^{-4}$ Ry

Pour le développement de la base FP-LAPW, nous avons choisis des sphères muffin tin centrées sur les atomes avec les rayons correspondants  **$R_{mt}(Sr)=2.41$  a.u,  $R_{mt}(Ti)=1.79$  a.u et  $R_{mt}(O)=1.62$**

### III.4.Propriétés structurales :

La première étape importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales d'un matériau à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, élastiques, ...).

Pour déterminer les propriétés structurales de l'équilibre statique tel que le paramètre du réseau  $a_0$ , le module de compressibilité  $B_0$  (Bulk modulus) et sa dérivée  $B'$  par rapport à la pression  $B$ , nous avons suivi les étapes suivantes. nous avons relaxé les atomes d'oxygène à l'intérieur de la cellule unitaire en donnant au paramètre du réseau la valeur expérimentale. La deuxième étape consiste à déterminer  $a_0$ ,  $B_0$ ,  $B'$ . Pour cela, on calcule l'énergie totale  $E_{tot}$  pour différentes valeurs du volume de la maille primitive, puis on ajuste les points  $E_{tot}(V)$  calculés par une équation d'état. Dans le présent travail, nous avons utilisé l'équation d'état de Murnaghan's [15] donnée :

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

Où  $V_0$  est le volume d'équilibre statique de la maille primitive,  $E_0$  l'énergie totale par maille primitive de l'état d'équilibre.

Le volume  $V_0$  et l'énergie  $E_0$  sont donnés par le minimum de la courbe  $E_{tot}(V)$  et le module de compressibilité  $B_0$  est déterminé par la courbure La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe  $E(V)$

$$V = V_0 \left[ 1 + \frac{B' P}{B_0} \right]^{\frac{1}{B'}} \quad (\text{III.2})$$

Le module de compression  $B$  est déterminé par la courbure de la courbe  $E(V)$

$$B = V \frac{d^2 E}{dV^2} \quad (\text{III.3})$$

La dérivée, par rapport à la pression, du module de compression,  $B'$ , est obtenue à partir de l'équation suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B} (V - V_0) \quad (\text{III.4})$$

Dans le tableau (III-3), nous avons reporté nos valeurs calculées du paramètre de maille à l'équilibre ( $a$ ), du module de compression ( $B_0$ ), de la dérivée de celui-ci par rapport à la pression ( $B'$ ) de SrTiO<sub>3</sub> [16]. Nous avons comparé avec d'autres travaux, pour le pérovskite cubique SrTiO<sub>3</sub>.

- Pour le volume d'équilibre, la valeur trouvée est supérieure par rapport aux résultats expérimentaux, ce qui n'est pas surprenant car il est bien connu que l'approximation **GGA** surestime la valeur du paramètre de maille.
- Par rapport aux volumes d'équilibre, la valeur expérimentale du module de compressibilité est bien plus élevée que les valeurs trouvées

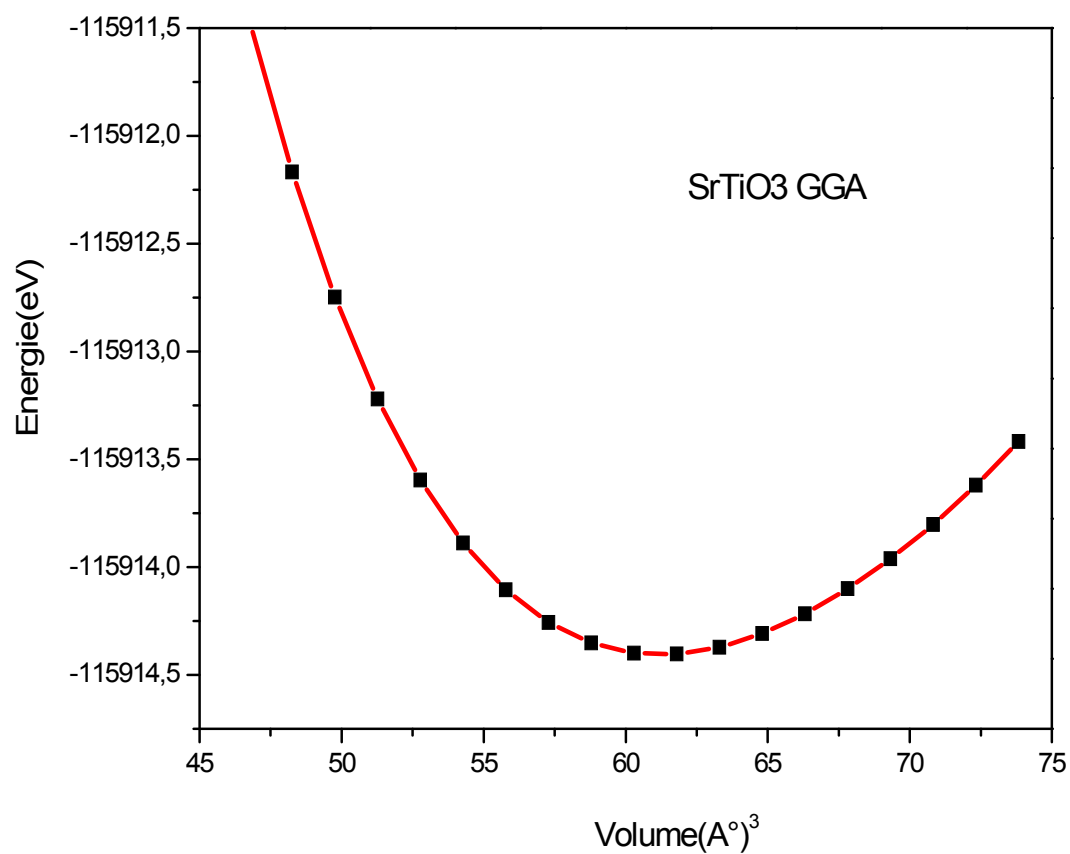
.par la **GGA**. Cette remarque a été observée dans la plupart des travaux basés sur la **GGA**.

Pour le paramètre de maille, les résultats obtenus par la **GGA** sont quasiment les mêmes, la différence maximale entre le calcul est de  $0.01\text{\AA}$ , comparé aux résultats théorique, Notre valeur calculée de la constante du réseau de SrTiO<sub>3</sub> est égale à  $3.94\text{\AA}$  elle est en bon accord avec la valeur expérimentale obtenue par A. Ohkubo *et al.* [16] et par Y. Deng *et al.* [17].

Notre valeur calculée du module de compression de SrTiO<sub>3</sub> est égale à  $169,13\text{ GPa}$  (tab. III-3). Elle est en bon accord aux valeurs expérimentales de S.PisKnov *et al.*[18] ( $170\text{ GPa}$ ) et de R.O. Bell *et al.* [19] ( $171\text{ GPa}$ ) respectivement. Compte tenu du fait que la GGA a tendance à sous-estimer le module de compression et de l'écart observé entre les deux valeurs expérimentales, on peut considérer que nous avons un bon accord avec l'expérience. Un parfait accord est observé avec les calculs GGA ( $170\text{ GPa}$ ) de [21].

La figure III-3 représente les variations de l'énergie totale en fonction du volume pour la pérovskite cubique SrTiO<sub>3</sub>. Le paramètre de maille à l'équilibre correspond au minimum de la courbe de variation de l'énergie totale.





**Figure III.3** : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour la pérovskite cubique du SrTiO<sub>3</sub>

**Tableau III.3** : Le paramètre du réseau  $a$ , module de rigidité B et sa dérivée B' de SrTiO<sub>3</sub>

Méthodes	$a(\text{Å})$	$B_0(\text{GPa})$	B'
Nos résultats (FPLAPW_GGA)	3.942	169.135	4.431
Expériences	3.905 [16,17]	169 [21]	
Autre résultats	3.95 [19]	171 [19]	
Théorique	3.94 [18]	170 [18]	4.31 [19]

### III.5. propriétés élastiques :

Les propriétés élastiques des solides sont de prés liées à plusieurs propriétés fondamentales de l'état solide, telle que l'équation d'état (EOS), la chaleur spécifique, dilatation thermique, la température de Debye, point de fusion et ainsi de suite. A partir des constantes élastiques, on peut obtenir des informations sur les caractéristiques des liaisons entre les plans atomiques adjacents, et sur le caractère anisotrope de la liaison et de la stabilité Structurale.

#### III.5.1. Méthode de calcul :

Nos calculs des constantes élastiques à partir de l'énergie totale repose sur la méthode développée par M. Mehl détaillée dans la référence [21], qui consiste à imposer la conservation du volume de l'échantillon sous l'effet de la pression.

Pour calculer la différence des modules d'élasticité,  $C_{11} - C_{12}$ , on applique un tenseur de contrainte orthorhombique à volume conservé donné par l'expression suivant :

$$\bar{v} = \begin{pmatrix} u & 0 & 0 \\ 0 & -u & 0 \\ 0 & 0 & \frac{u^2}{1-u^2} \end{pmatrix} \quad (\text{III.5})$$

Où  $u$  est la contrainte appliquée.

L'application de cette contrainte influe sur l'énergie totale :

$$E(u) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V u^2 + O[u^4] \quad (\text{III-6})$$

Avec  $E(0)$  est l'énergie du système à l'état initial (sans contrainte),  $V$  est le volume de la cellule unitaire.

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{III-7})$$

Pour le coefficient  $C_{44}$ , on utilise un tenseur de contrainte monoclinique à volume conservé

donné par l'expression suivant :

$$\bar{v} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{u}{2} & 0 \\ \frac{u}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{u^2}{4-u^2} \end{pmatrix} \quad (\text{III-8})$$

La forme finale de ce tenseur diagonale est donnée par :

$$\bar{v} = \begin{pmatrix} \frac{u}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{-u}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{u^2}{4-u^2} \end{pmatrix} \quad (\text{III-9})$$

L'énergie totale devient :

$$E(u) = E(-u) = E(0) + \frac{1}{2} C_{44} v u^2 + O[u^4] \quad (\text{III-10})$$

En combinant les équations (III-6) et (III-7), on peut déterminer facilement les deux constantes élastiques  $C_{11}$  et  $C_{12}$ , alors que la troisième constante élastique  $C_{44}$  est déduite directement de l'équation (III-10).

La connaissance de l'anisotropie élastique d'un cristal est d'une grande importance car elle renseigne sur la possibilité de formation de microfissures ou de défauts structuraux lors du processus de croissance du cristal. Le facteur d'anisotropie pour des cristaux cubiques s'écrit

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

Pour un matériau ayant une parfaite isotropie élastique,  $A = 1$ . L'écart - positif ou négatif - de la valeur de  $A$  par rapport à l'unité est une mesure du degré d'anisotropie élastique du matériau considéré.

### III.5.2. Résultats et discussion :

Dans le tableau (III.4) représenté constantes d'élasticité ;  $A$  : facteur d'anisotropie élastique. Les valeurs des constantes élastiques de SrTiO<sub>3</sub> calculés par l'utilisation de la GGA.

**Tableau III.4 :** Constantes élastiques  $C_{ij}$  (en GPa) ,coefficient de poisson  $\hat{\nu}$  , module de Yung E, Pression de Cauchy ( $C_{12}$ - $C_{44}$ ), facteur d'anisotropie élastique A, le rapport B/G.

	Nos résultats (FPLAPW_GGA)	Expériences [22]	Autre résultats Théoriques
$C_{11}$	311.08	317.2	312.9 [22] GGA 319.3 [18] LDA
$C_{12}$	99.04	102.5	102.5 [22] GGA 97.5 [18] LDA
$C_{44}$	107.66	123.5	123.5 [22] GGA 113. [18] LDA
A	1.015	1.108	1.116 [22]
B	169.96	174.06	172.63
G	107.04	116.74	116.18 [22]
E	265.68	286,23	284.67 [22]
$\hat{\nu}$	0.238	0.191	0.209 [22]
$C_{12}$ - $C_{44}$	-8.62	-21	-21 [22]
B/G	1.57	1.49	1.486 [22]

Nos valeurs calculées des constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ . Elles sont inférieures de 1.7 ; 3.4 et 12.8 % respectivement aux valeurs expérimentales de R.O. Bell et G. Rupprecht [22]. Ainsi, pour  $C_{11}$  et  $C_{12}$ , on constate un bon accord avec l'expérience. L'accord est moins bon pour  $C_{44}$ . Notons toutefois que les valeurs de R.O. Bell et G. Rupprecht, seules valeurs expérimentales disponibles dans la littérature, à notre connaissance, sont assez anciennes. Un bon accord est observé avec les calculs GGA de S. Piskunov *et al.* [18]. L'accord est moins bon avec les calculs B3PW et B3LYP de S. Piskunov *et al.* [18].

Notre valeur calculée du facteur d'anisotropie élastique ( $A$ ) de SrTiO<sub>3</sub> est égale à 1.015, Elle est en assez bon accord avec le résultat expérimental [22] Pour un cristal cubique, sa stabilité mécanique exige que ses trois constantes élastiques indépendantes doivent satisfaire les relations [23,24] suivantes:

$$(C_{11}-C_{12}) > 0, C_{11} > 0; C_{44} > 0, (C_{11}+C_{12}) > 0 \quad (\text{III.12})$$

Ces conditions conduisent également à une restriction de l'ampleur de B:

$$C_{12} < B < C_{11} \quad (\text{III.13})$$

Les valeurs cij théoriques actuels répondent à ces conditions, indiquant que SrTiO<sub>3</sub> peuvent être stabilisés en la structure de pérovskite cubique.

Notre valeur calculée le module de compression B, coefficient de poisson  $\hat{\nu}$ , module de Young E, pression de Cauchy ( $C_{12}-C_{44}$ ), nous avons reporté dans le tableau (III.3) cette calcule un bon accord avec resulta expérimentale [22].

Module de cisaillement :

Défini par :

$$G = \frac{(C_{11} - C_{12} + 3C_{44})}{5} \quad (\text{III.13})$$

$$G' = \frac{(C_{11} - C_{12})}{2} \quad (\text{III.14})$$

Le module de Young :

$$E = \frac{9BG}{3B + G'} \quad (\text{III.15})$$

le rapporte de poisson :

$$\hat{\nu} = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{E}{3B} \right) \quad (\text{III.16})$$

La fragilité et ductilité de matériaux par le rapport de poisson. Selon Frantsevich [25], la valeur critique du rapport poissons de matériel de 0.33, pour les matériaux fragiles, le coefficient de Poisson est inférieur à 0.33, et les substances présentant des valeurs plus grandes que peuvent être considérés comme des matériaux ductiles.

Nos calculs GGA,  $\hat{\nu} = 0.238$  donc le matériau classes fragile.

La valeur critique de séparation des matériaux ductiles et fragiles est d'environ 1,75. Estimation, [26] S.F. Pugh, nos calculs GGA, le valeurs de B/G sont 1.57 pour SrTiO<sub>3</sub> , . Le matériau peuvent donc être classée comme matériaux fragile.

Nos calculs pour la pression de Cauchy ( $C_{12}-C_{44}$ ) et négative le caractère angulaire de la liaison atomique dans le composé SrTiO<sub>3</sub> covalent et ionique. Selon Pettifor [27]

### III.6.Propriétés électroniques de SrTiO<sub>3</sub> :

### III.6.1. Structure de bandes :

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. A partir de l'équation de dispersion  $E(k)$  qui représente une propriété très importante dans le cas des semi-conducteurs, grâce à cette relation on peut tirer des grandeurs importantes telles que l'énergie de gap ( $E_g$ ), la masse effective, les transitions électroniques et la largeur de la bande de valence.....

Selon la valeur de l'énergie de gap, il est possible de faire la distinction entre un isolant, semi-conducteur, semi-métal, demi-métal et conducteur

La structure de bande de pérovskite cubique SrTiO<sub>3</sub>, sont présentées, de - 20 et + 20 eV, le long des directions de haute symétrie, dans la figure (III.4). Le haut de la bande de valence est choisi comme origine de l'échelle des énergies :

Les structures de bandes obtenues pour ce composé par l'utilisation de la GGA, ont des allures très similaires avec seulement un léger déplacement de quelques bandes, sont montrée dans le tableau (III.5) pour le composé SrTiO<sub>3</sub>

On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

Pour le composé SrTiO<sub>3</sub>, le maximum de la bande de valence (VBM) est situé au point de symétrie R . Le minimum de la bande de conduction (CBM) est situé au point de symétrie . Par conséquent, SrTiO<sub>3</sub> possèdent gap indirect. R- égal à 1.845 eV Notre valeur est en bon accord avec celles des gaps calculés par d'autres auteurs en utilisant la LDA (1.9 eV [28, 29]) ou la GGA (1.81 eV [30] , 1.83 eV [31]). Le gap expérimental mesuré par K. van Benthem *et al.* [32] est de 3.25ev. Nous trouvons que le gap direct de -

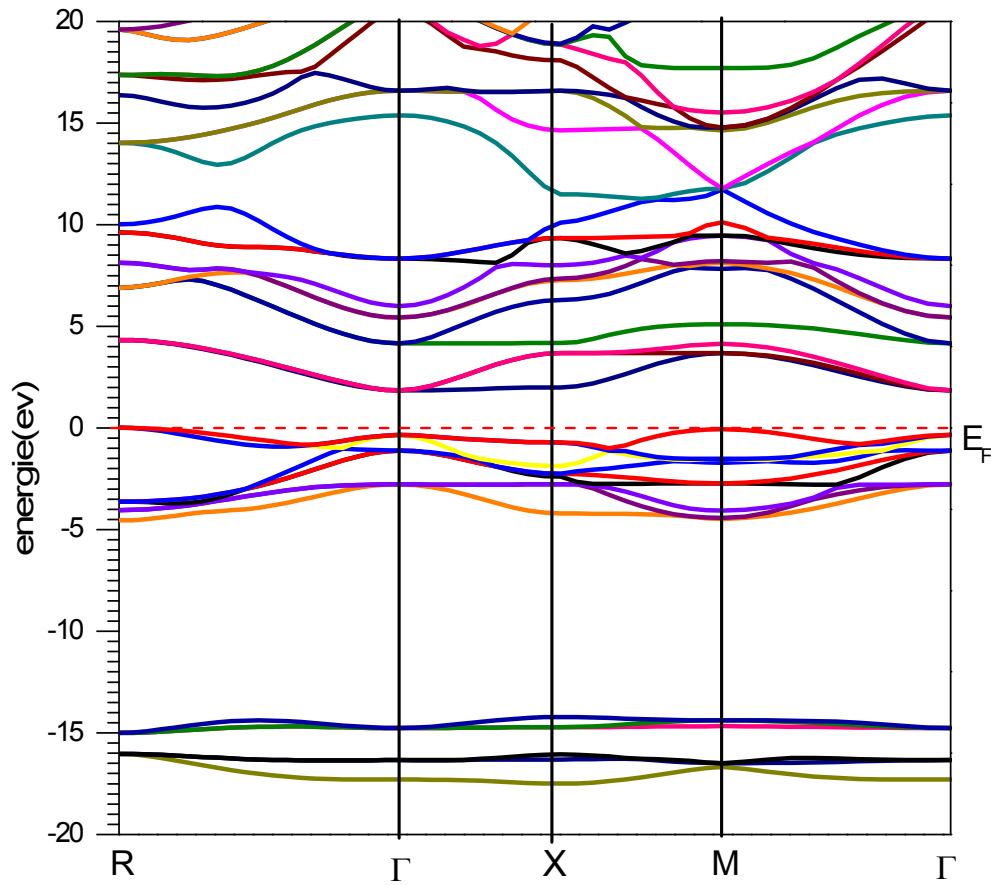


plus faible largeur est le gap égal à 2.32 eV. Le gap expérimental mesuré par K. van Benthem *et al.* est de 3.75 [32] . Nos gaps directs X-X, M-M et R-R sont égaux à 2.70, 3.75 et 4.319 eV respectivement. Nos valeurs des gaps directs, X-X, M-M et R-R sont en bon accord avec les calculs GGA de B. Ghebouli *et al.* [31] et de S. Piskunov *et al.* [18].

Selon nos calculs de valeur de gap le composé SrTiO<sub>3</sub> un semi-conducteur

**Tableau III.5** Largeur de la bande interdite et largeurs des gaps directs, suivant les points de haute symétrie, de SrTiO<sub>3</sub>

	Nos calculs	Autres calculs Résultats	Résultats expérimentaux
Gap(ev)	1.845	1.9 [28,29] IDA 1.82 [34] 1.81, 1.83 [30,31] GGA	3.2 [7] 3.25 [32]
Gaps directs (eV) suivant certains points de haute symétrie	- 2.32 M-M 3.75 R-R 4.319 X-X 2.70	2.36 ; 2.35 4.12 ; 3.74 4.77 ; 4.31 2.94 ; 2.84 [18] [31]	3.75 [32,33]



**Figure III.4 :** Structure de bandes de SrTiO<sub>3</sub>

### III.6.2. Densité d'états électroniques :

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

Pour les mêmes raisons que celles des structures de bandes, le figure (III.5), illustrent seulement les densités des états totales et partielles obtenues par la GGA pour le composé SrTiO<sub>3</sub>.

Le haut de la bande de valence est choisi comme origine de l'échelle des énergies. L'analyse des courbes des densités d'états partielles d'un matériau

permet de connaître les états électroniques contribuant aux différents pics et sous-bandes de la densité d'états totale dudit matériau.

A partir ces figures(5), il ressort clairement l'existence de quatre régions distinctes que nous appelons VB1, VB2, VB3, et CB4 pour le composé SrTiO<sub>3</sub>.

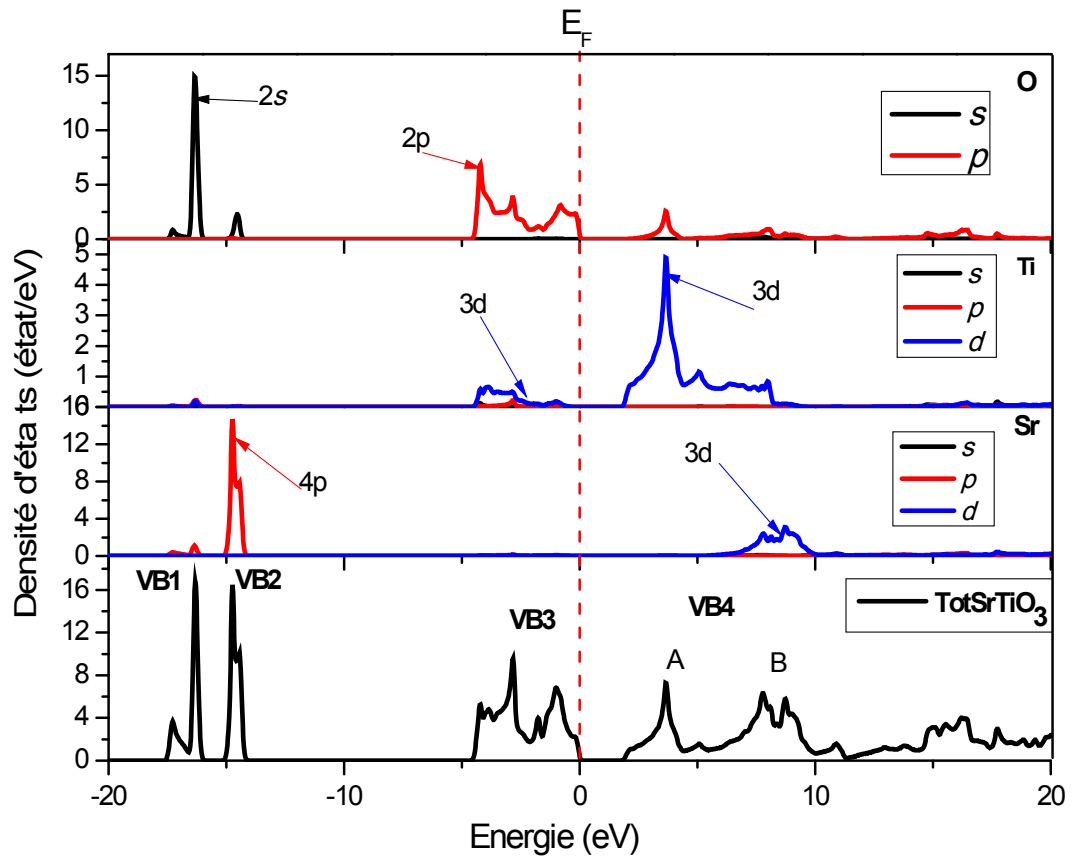
La première région VB1 la plus haut en énergie, Cette structure est centrée (-16.31eV). En analysant les DOS partielles, on note que cette structure est dominée par les états O-2s avec une faible contribution des états Ti-s, La région suivante VB2 , Cette structure sont centrées à (-14.76eV), il dominée par les états Sr-4p avec une faible contribution des états O-2S

La région VB3 est large de 4.65 eV. Cette valeur est en très bon accord avec la largeur de 4.59 eV obtenue, par un calcul FP-LAPW-GGA, par I.R. Shein[30]. La bande de valence supérieure est due essentiellement aux états O-2p, faiblement mélangés à des états Ti-3d. Cette hybridation *p-d* est révélatrice du caractère covalent des liaisons Ti-O.

pour La région CB4 les bandes de conduction sont dominées essentiellement par les états Sr-d, Ti-d, et divise pare deux région A et B.

La région A le pic le haut est situé à + 3.65 eV est dominée par les états Ti-3d

La région B le pic le haut est situé à + 7.82 eV est dominée par les états Sr-3d  
On remarque que nos résultats obtenus par l'approximation GGA sont en bon accord avec d'autres travaux cités dans les références K. van Benthem *et al.* [32] [30] avec des calculs FP-LAPW-GGA. A.boudali [34]



**Figure.III.5.** Densité d'états totale et partielle de composé SrTiO<sub>3</sub>

## Références

- [1] W. Goldshmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII, VIII*, 1927, 1928.
- [2] A.M. Glazer, *Acta Cryst. B* **28**, 3384 (1972) ; A.M. Glazer, *Acta Cryst. A* **31**, 756 (1975).
- [3] P. Woodward, *Acta Cryst. B* **53**, 32 (1997) ; P. Woodward, *Acta Cryst. B* **53**,44(19
- [4] F. Jona, G. Shirane, *Ferroelectric Crystals*, Dover Publications, New York, 1993.
- [5] A. Ohkubo, A. Ohmoto, J. Nishimura, T. Makino, Y. Segawa, and M. Kawasaki, *Appl.Surf. Sci.* **52**, 2488 (2006).
- [6] Y. Deng, Y.L. Du, M.S. Zhang, J.H. Han, and Z. Yin, *Solid State Commun.* **135**, 221(2005).
- [7] J.W. Liu, G. Chen, Z.H. Li, and Z.G. Zhang, *J. Solid State Chemistry* **179**, 3704 (2006) ;
- [8] C. Aruta, *Phys. Status Solidi A* **183**, 353 (2001).
- [9] N. Erdman, K.R. Poeppelmeier, M. Asta, O. Warshkow, D.E. Ellis, and L.D. Marks, *Nature* **419**, 55 (2002).
- [10] R. Droopard, Z. Yu, J. Ramdani, L. Hilt, J. Curless, C. Overgaard, J.L.Edwards Jr., J.Finder, K. Eisenbeiser, and W. Ooms, *Mater. Sci. Eng. B* **87**, 292 (2001).
- [11] A.B. Kozyrev, T.B. Samoiloa, A.A. Golovkov, E.K. Hollmann, D.A. Kalinikos, V.E.Loginov, A.M. Prudan, O.I. Soldatenkov, D. Galt, C.H. Mueller, T.V. Rivkin, and G.A.Koepf, *J. Appl. Phys.* **84**, 3326 (1998) ; H.

- Takashima, R. Wang, N. Kasai, A. Shoji, and M.Itoh, Appl. Phys. Lett. **83**, 2883 (2003).
- [12] D.F. Shriver, P.W. Atkins, and C.H. Langford, *Inorganic Chemistry*, 2nd edition, Oxford University Press, 1994.
- [13] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave + local orbitals program for calculating crystal properties ( Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Vienna, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [14] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. **B45**, 13244 (1996)
- [15] F. D. Murmaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 30 (1944) 244.
- [16] A. Ohkubo, A. Ohmoto, J. Nishimura, T. Makino, Y. Segawa, and M. Kawasaki, Appl.Surf. Sci. **52**, 2488 (2006).
- [17] Y. Deng, Y.L. Du, M.S. Zhang, J.H. Han, and Z. Yin, Solid State Commun. **135**, 221(2005).
- [18] S. Piskunov, E. Heifets, R.I. Eglitis, G. Borstel, Comput. Mater. Sci. 29 (2004) 165.
- [19] G.J. Fischer, Z. Wang, and S.-I. Karato, Phys. Chem. Minerals **20**, 97 (1993).
- [20] G.J. Fischer, Z. Wang, and S.-I. Karato, Phys. Chem. Minerals **20**, 97(1993).
- [21] S. Piskunov, E. Heifets, R.I. Eglitis, G. Borstel, Comput.Mater.Sci. 29 (2004) 165.
- [22] R.O. Bell, G. Rupprecht, Phys. Rev. 129 (1963) 90.
- [23] D.C. Wallace, Thermodynamics of Crystals, Wiley, New York, 1972.
- [24] O. Beckstein, J.E. Klepeis, G.L.W. Hart, O. Pankratov, Phys. Rev. B 63
- [25] I.N. Frantsevich, F.F. Voronov, S.A. Bokuta, in: I.N. Frantsevich (Ed.), Elastic Constants

and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook, Naukova Dumka, Kiev, 1983, p. 60.

[26] S.F. Pugh, Philos. Mag. 45 (1954) 823.

[27] D. Pettifor, Mater. Sci. Technol. 8 (1992) 345.

[28] J. Robertson, K. Xiong, and S.J. Clark, Thin Solid Films **496**, 1 (2006).

[29] S. Gemming and G. Seifert, Acta materialia **54**, 4299 (2006 )

[30] I.R. Shein and A.L. Ivanovskii, Physics Letters A **371**, 155 (2007) ; I.R. Shein, V.L.Kozhevnikov, and A.L. Ivanovskii, Solid State Sciences **10**, 217 (2008) ; V.V. Bannikov, I.R.Shein, V.L. Kozhevnikov, and A.L. Ivanovskii, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **320**, 936 (2008).

[31] B. Ghebouli, M.A. Ghebouli, T. Chihi, M. Fatmi, S. Boucetta, and M. Reffas, Solid State Commun. **149**, 2244 (2009).

[32] K. van Benthem, C. Elsässer, and R.H. French, J. Appl. Phys. **90**, 6156 (2001)

[33] Y.S. Lee, J.S. Lee, T.W. Noh, D.Y. Byun, K.S. Yoo, K. Yamaura, and E. Takayama-Muromachi, Phys. Rev. B **67**, 113101 (2003)

[34]A. Boudali et al. / Physics Letters A 373 (2009) 879–884

---

# *Conclusion Générale*



# Conclusio générale

Dans ce travail, nous avons calculé les propriétés structurales, élastiques et électroniques de pérovskite cubique  $\text{SrTiO}_3$  en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Un sommaire de nos résultats et comme suit :

## 1. Propriétés structural's

Dans notre étude des propriétés structurales, nous avons calculé le paramètre de maille à l'équilibre ( $a$ ), le module de compression à l'équilibre ( $B0$ ), la dérivée de celui-ci par rapport à la pression ( $B0'$ ). Nos résultats concernant les propriétés structurales de l'état d'équilibre sont en bon accord avec ceux calculés par d'autres méthodes ab-initio et les données expérimentales.

## 2. Propriétés élastiques

Nous avons calculées les constantes élastiques ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ ), du facteur d'anisotropie élastique indiquent que  $\text{SrTiO}_3$ , devrait être élastiquement isotrope Nos résultats sont en bon accord avec les valeurs Expérimentales disponibles dans la littérature. Nos résultats pour e coefficient de poisson, le module de Yung E, la valeur de  $B / G$  Nos calculs montrent que  $\text{SrTiO}_3$  matériaux fragile.

## 3. Propriétés électroniques

Nos calculs montrent que  $\text{SrTiO}_3$  un semi-conducteur d' un gap indirect  $R \rightarrow \Gamma$ : Le haut de la bande de valence est résulte essentiellement des états O-

2s. Le bas de la bande de conduction est dû principalement aux états Ti-3d. La valeur calculée de gap de ce composé en utilisant la GGA et en accord avec ceux d'autres calculs ab initio.