

N°d'ordre :

Université de Saïda - Dr. Moulay Tahar
Faculté des Sciences

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat 3ième Cycle

Spécialité : Physique des matériaux

Filière : Physique

Par :

MARBOUH Norredine

Thème :

Étude des premiers principes des propriétés des composés M₁IrO₃ (M = métal alcalin ou alcalino-terreux)



Thèse soutenue le 30/06/2020 devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	Elias Abdelkader	Prof	Université de Saïda – Dr. Moulay Tahar	Président
02	Driss Khodja Mohammed	Prof	Université de Saïda – Dr. Moulay Tahar	Rapporteur
03	Boudali Abdelkader	Prof	Université de Saïda – Dr. Moulay Tahar	Co-rapporteur
04	Elkeurti Mohammed	Prof	Université de Saïda – Dr. Moulay Tahar	Examineur
05	Belfedal Abdelkader	Prof	Université de Mascara–Mustapha Stambouli	Examineur
06	Mokaddem Allal	MCA	Centre universitaire Nour Bachir El Bayadh	Examineur

Année Universitaire 2019-2020

dédicace

Je dédie ce modeste travail :

À la mémoire de mon cher père rabi yerahmeh

À ma chère mère, ma raison d'être, ma raison de vivre, la lanterne qui éclaire mon chemin.

À mes frères et mes sœurs

À tous mes enseignants et mes amis du primaire à l'université

À tous qui m'ont aidé de près ou de loin, pour réaliser ce travail.

Remerciement

*En tout premier lieu, je remercie **Dieu** le tout puissant qui m'a éclairé le bon chemin et de m'avoir accordé la puissance, la volonté et la santé pour dépasser toutes les difficultés.*

*Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire d'Etudes Physico-Chimiques (LEPC) de l'université Dr. Taher Moulay de Saïda, sous la direction de monsieur **Mohammed DRISS KHODJA**, Professeur à l'université de Saïda. Je tiens à le remercier vivement, pour sa patience et ses judicieux conseils, qui a contribué à alimenter ma réflexion. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mon Co-Directeur de thèse monsieur **Abdelkader BOUDALI**, Professeur à l'université de Saïda. Je le remercie de m'avoir encadré, orienté, aidé et conseillé. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*Je voudrais aussi remercier monsieur **Abdelkader ELIAS**, Professeur à l'université de Saïda pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider ce jury. Je tiens aussi à exprimer ma profonde gratitude aux messieurs : **Mohammed El KEURTI**, Professeur à l'université de Saïda, **Allel MOKADDEM**, Maitre de Conférence A au centre universitaire d'EL BAYADH, **Abdelkader BELFEDAL**, Professeur à l'université de Mascara, d'avoir acceptés d'examiner et juger ce travail et également pour le profond intérêt qu'ils ont exprimés à l'égard de mes recherches.*

*Je remercie spécialement monsieur **Kadda AMARA**, Maitre de Conférence A à l'université de Saïda et **Friha KHELFAOUI**, Maitre de Conférence B à l'université de Saïda pour leur soutien et pour la qualité de leur collaboration. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde et sincère reconnaissance.*

J'aimerais, par ailleurs, remercier vivement les collègues chercheurs du laboratoire d'études physico-chimique du département de physique de l'université de Saïda.

Abstract

In this thesis, we present an ab initio study of the structural, elastic, electronic, thermoelectric, and thermodynamic properties of perovskite $M\text{IrO}_3$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Na}$) compounds, using the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method implemented in the WIEN2K code. The improved generalized gradient approximation GGA-PBEsol was used for the exchange-correlation potential. The presence of the heavy element Ir in our compounds leads us to add the spin-orbital coupling correction.

The lattice parameters and the atomic positions obtained after relaxation are in good agreement with the experimental values. The calculated elastic constants indicate that the three compounds are mechanically stable and ductile. The calculated band structure confirms the semimetallic character of CaIrO_3 and SrIrO_3 . The thermoelectric properties suggest that our compounds are *n-type* doping and are promising candidates for thermoelectric devices. The thermodynamic properties were investigated. We also studied the effect of pressure and temperature on the thermodynamic parameters. Our results are compared with available experimental and theoretical data.

Keywords : Perovskites, Spin-orbital coupling, semimetallic, thermoelectric properties

Résumé

Dans ce travail de thèse, nous avons effectué une étude *ab initio* des propriétés structurales, élastiques, électroniques, thermoélectriques et thermodynamiques des pérovskites MIrO_3 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Na}$), en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel total (FP-LAPW), implémentée dans le code WIEN2K. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité dans le cadre de l'approximation GGA-PBEsol, version améliorée de l'approximation du gradient généralisé. La présence d'un élément lourd (Ir) dans nos composés nous a amenés à ajouter la correction du couplage spin-orbite.

Les paramètres de maille et la minimisation des positions atomiques sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. Les constantes élastiques calculées indiquent que CaIrO_3 , SrIrO_3 et NaIrO_3 sont mécaniquement stables et ductiles. La structure de bandes calculée confirme la nature semimétallique de CaIrO_3 et SrIrO_3 . Les propriétés thermoélectriques suggèrent que CaIrO_3 , SrIrO_3 et NaIrO_3 sont de *type n* et qu'ils sont des candidats prometteurs pour les dispositifs thermoélectriques. Nous avons également étudié les propriétés thermodynamiques et les effets de la pression et de la température sur ces propriétés. Les résultats obtenus sont comparés aux données expérimentales et théoriques disponibles.

Mots-clés : Pérovskites ; couplage spin-orbite ; semimétallique ; propriétés thermoélectriques

ملخص

في هذه الأطروحة، نقدم دراسة المبادئ الأولى للخصائص الهيكلية، المرئية، الإلكترونية، الكهروحرارية والديناميك الحرارية للمركبات $M\text{IrO}_3$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr et Na}$)، باستخدام طريقة الامواج المستوية المتزايدة الخطية (FP-LAPW) التي يتم تنفيذها في برنامج المحاكاة WIEN2K. تمت معالجة طاقة التبادل و الارتباط في اطار التقريب GGA-PBEsol و هو نسخة محسنة لتقريب التدرج المعمم. وجود عنصر ثقيل في مركباتنا (الاييريديوم)، يقودنا إلى إضافة تصحيح اقتران العزمين المداري و المغزلي.

معاملات الشبكة و المواضع الذرية للحالة الاساسية في توافق جيد مع القيم التجريبية. تشير الثوابت المرئية المحسوبة إلى أن NaIrO_3 و CaIrO_3 , SrIrO_3 مستقرة ميكانيكيا و صلبة. تؤكد بنية النطاق المحسوبة على طبيعة الشبه الناقلية للمركبين CaIrO_3 و SrIrO_3 . نتائج الخصائص الكهروحرارية تشير إلى أن مركباتنا من النوع n و هي مرشحة جيدة للأجهزة الكهروحرارية. الخصائص الديناميك الحرارية كانت أيضا موضوع هذه الدراسة، درسنا تأثير الضغط ودرجة الحرارة على المعاملات الديناميك الحرارية. تم مقارنة النتائج المحصل عليها مع البيانات التجريبية والنظرية المتاحة.

الكلمات المفتاحية: البيروفسكايت ، اقتران العزمين المداري و المغزلي، شبه الناقل، الخصائص الكهروحرارية.

Table des matières

dédicace	i
Remerciement	ii
Abstract	iii
Résumé	iv
Introduction Générale	1
Bibliographie	3
1 Présentation des matériaux	4
1.1 Introduction	4
1.2 Structure cristalline des pérovskites.	4
1.2.1 Facteur de tolérance (critère de stabilité)	5
1.2.2 Composés de type Ruddlesden-Popper	6
1.2.3 La phase post-pérovskite	6
1.3 Les pérovskites orthorhombiques CaIrO_3 , SrIrO_3 et NaIrO_3	7
1.3.1 CaIrO_3	7
1.3.2 SrIrO_3	9
1.3.3 NaIrO_3	10
1.4 Propriétés électroniques des semimétaux et des isolants	11
1.4.1 Les semimétaux	11
1.4.1.1 Le semimétal de Dirac	12
1.4.1.2 Le semimétal de Weyl	12
1.4.2 Les isolants	13
1.4.2.1 L'isolant de Mott	13
1.4.2.2 L'isolant topologique	13
Bibliographie	15
2 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	17
2.1 Introduction	17

2.2	L'approximation de Born-Oppenheimer	18
2.3	La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	19
2.3.1	Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	19
2.3.2	Les équations de Kohn et Sham	20
2.3.3	La fonctionnelle d'échange et de corrélation	21
2.3.4	L'approximation de la densité locale (LDA)	21
2.3.5	L'approximation du gradient généralisé (GGA)	22
2.3.6	Les fonctionnelles GGA	23
2.3.6.1	La fonctionnelle GGA-PBE	24
2.3.6.2	La fonctionnelle GGA-PBESol	24
2.3.7	Le couplage spin-orbite	25
2.3.8	Les systèmes à spins polarisés	26
2.3.9	La résolution des équations de Kohn-Sham	27
2.3.10	Le cycle auto-cohérent	27
	Bibliographie	29
3	La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW).	31
3.1	Introduction	31
3.2	La méthode des ondes planes augmentées (APW)	32
3.3	La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW)	35
3.3.1	Principe de la méthode LAPW	35
3.3.2	Rôle des énergies de linéarisation E_l	36
3.3.3	Construction des fonctions radiales	37
3.3.4	Fonctions radiales non relativistes	37
3.3.5	Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}	39
3.3.6	Détermination des potentiels	40
3.4	Amélioration de la méthode LAPW	40
3.4.1	La méthode LAPW avec les orbitales locales (LAPW + LO)	40
3.4.2	La méthode APW+lo	41
3.5	Le code Wien2k	42
3.5.1	L'initialisation	42
3.5.2	Le calcul auto-cohérent	43
3.5.3	Détermination des propriétés	43
	Bibliographie	45
4	Résultats et discussion	47
4.1	Introduction	47
4.2	Détails de calcul	49
4.2.1	Optimisation du nombre de points k	51
4.2.2	Optimisation du paramètre de coupure $R_{MT}K_{max}$	51
4.3	Propriétés structurales	52

4.4	Propriétés élastiques	55
4.4.1	Le tenseur des déformations	56
4.4.2	Le tenseur des contraintes	56
4.4.3	Calcul des propriétés élastiques de CaIrO_3 , SrIrO_3 et NaIrO_3 . . .	57
4.5	Propriétés électroniques	61
4.5.1	Structure de bandes	61
4.5.2	Densités d'états	65
4.5.3	Densité de charge	68
4.6	Propriétés thermoélectriques	69
4.6.1	Coefficient de Seebeck (S)	72
4.6.2	Conductivité électrique(σ)	74
4.6.3	Conductivité thermique(k)	75
4.6.4	Facteur de puissance(PF)	76
4.6.5	Facteur de mérite (ZT)	78
4.7	Propriétés thermodynamiques	79
4.7.1	Capacité calorifique à volume constant (C_V) et capacité calori- fique à pression constante (C_P)	81
4.7.2	Coefficient de dilatation thermique (α)	82
4.7.3	Température de Debye (θ_D)	83
4.7.4	Entropie (S)	85
	Bibliographie	87
	Conclusion Générale	90

Table des figures

1.1	Réseau tridimensionnel d'une pérovskite cubique ABO_3	5
1.2	Diagramme de phase de $MgSiO_3$	7
1.3	Structures cristallines de $CaIrO_3$: (a) la phase pérovskite (Pv); (b) la phase post-pérovskite (pPv)	8
1.4	Variation de la résistivité de Pv- $CaIrO_3$ et de pPv- $CaIrO_3$ en fonction de la température.	9
1.5	Représentation schématique d'un composé semimétallique.	11
1.6	Illustration du saut d'un électron se déplaçant d'un site à l'autre (t : amplitude de saut) et de la répulsion coulombienne lorsque deux électrons sont sur un même site (terme U), dans un système 2D carré.	13
1.7	Illustration de la structure de bandes d'un isolant topologique. Les bandes d'états de surface sont en vert et les flèches représentent le spin "up" ou "down" associé à chaque bande.	14
2.1	Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	28
3.1	Partition de l'espace selon la méthode APW.	32
3.2	L'organigramme de la méthode LAPW (code WIEN2K).	44
4.1	Structure cristalline. (a) Pv $CaIrO_3$; (b) Pv $SrIrO_3$; (c) pPv $NaIrO_3$	48
4.2	Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points k . (a) Pv- $CaIrO_3$; (b) Pv- $SrIrO_3$; (c) pPv- $NaIrO_3$	51
4.3	Variation de l'énergie totale en fonction de $R_{MT}K_{max}$. (a) Pv- $CaIrO_3$; (b) Pv- $SrIrO_3$; (c) pPv- $NaIrO_3$	52
4.4	Variation de l'énergie totale de Pv- $SrIrO_3$, calculée avec la GGA-PBEsol, en fonction : (a) du volume ; (b) de b/a ; (c) de c/a	53
4.5	Variation de l'énergie totale de Pv- $SrIrO_3$, calculée avec la GGA-PBEsol+SOC, en fonction : (a) du volume ; (b) de b/a ; (c) de c/a	54

4.6	La structure de bandes de Pv-CaIrO ₃ , calculée le long des directions de haute symétrie en utilisant : (a) la GGA-PBEsol ; (b) la GGA PBEsol+SOC.	62
4.7	La structure de bandes de Pv-SrIrO ₃ , calculée le long des directions de haute symétrie en utilisant : (a) la GGA-PBEsol ; (b) la GGA PBEsol+SOC.	62
4.8	La structure de bandes de pPv-NaIrO ₃ , calculée le long des directions de haute symétrie en utilisant : (a) la GGA-PBEsol ; (b) la GGA PBEsol + SOC.	63
4.9	Dispersion des bandes d'énergie de Pv-CaIrO ₃ autour du niveau de Fermi entre les points de symétrie Y et Γ dans l'espace k à 2D (k_x et k_y).	64
4.10	Dispersion des bandes d'énergie de Pv-SrIrO ₃ autour du niveau de Fermi entre les points de symétrie U et R dans l'espace k à 2D (k_x et k_y).	64
4.11	Densités d'états totale et partielles de Pv-CaIrO ₃ calculées avec : (a) GGA-PBEsol ; (b) GGA PBEsol + SOC.	66
4.12	Densités d'états totale et partielles de Pv-SrIrO ₃ calculées avec : (a) GGA-PBEsol ; (b) GGA PBEsol + SOC.	66
4.13	Densités d'états totale et partielles de pPv-NaIrO ₃ calculées avec : (a) GGA-PBEsol ; (b) GGA PBEsol + SOC.	67
4.14	Densités d'états partielles Ir $d e_g$ et Ir $d t_{2g}$ dans Pv-SrIrO ₃ calculées avec : (a) GGA-PBEsol ; (b) GGA PBEsol + SOC.	67
4.15	Contours de la densité de charge électronique (en e(a.u.) ⁻³) dans Pv-CaIrO ₃ , Pv-SrIrO ₃ et pPv-NaIrO ₃ en utilisant l'approximation GGA-PBEsol.	69
4.16	Variation du coefficient de Seebeck (S) en fonction du potentiel chimique (μ), à température ambiante. (a) Pv-CaIrO ₃ ; (b) Pv-SrIrO ₃ ; (c) pPv-NaIrO ₃ .	73
4.17	Variation de la conductivité électrique divisée par le temps de relaxation (σ/τ) en fonction du potentiel chimique (μ), à température ambiante. (a) Pv-CaIrO ₃ ; (b) Pv-SrIrO ₃ ; (c) pPv-NaIrO ₃ .	74
4.18	Variation de la conductivité thermique divisée par le temps de relaxation (k_e/τ) en fonction du potentiel chimique (μ), à température ambiante. (a) Pv-CaIrO ₃ ; (b) Pv-SrIrO ₃ ; (c) pPv-NaIrO ₃ .	76
4.19	Variation du facteur de puissance thermoélectrique $S^2(\sigma/\tau)$ (en $10^{14} \mu\text{W.cm}^{-1}.\text{K}^{-2}.\text{s}^{-1}$) en fonction du potentiel chimique (μ), à température ambiante. (a) Pv-CaIrO ₃ ; (b) Pv-SrIrO ₃ ; (c) pPv-NaIrO ₃ .	77
4.20	Variation du facteur de mérite (ZT) en fonction du potentiel chimique (μ), à température ambiante. (a) Pv-CaIrO ₃ ; (b) Pv-SrIrO ₃ ; (c) pPv-NaIrO ₃ .	79
4.21	Variations de la capacité calorifique à volume constant (C_V) en fonction de la température, à différentes pressions. (a) Pv-CaIrO ₃ ; (b) Pv-SrIrO ₃ ; (c) pPv-NaIrO ₃ .	82

4.22	Variations de la capacité calorifique à pression constante (C_P) en fonction de la température, à différentes pressions. (a) Pv-CaIrO ₃ ; (b) Pv-SrIrO ₃ ; (c) pPv-NaIrO ₃	83
4.23	Variations du coefficient de dilatation thermique (α) en fonction de la température, à différentes pressions. (a) Pv-CaIrO ₃ ; (b) Pv-SrIrO ₃ ; (c) pPv-NaIrO ₃	84
4.24	Variations de la température de Debye (θ_D) en fonction de la température, à différentes pressions. (a) Pv-CaIrO ₃ ; (b) Pv-SrIrO ₃ ; (c) pPv-NaIrO ₃ .	85
4.25	Variations de l'entropie (S) en fonction de la température, à différentes pressions. (a) Pv-CaIrO ₃ ; (b) Pv-SrIrO ₃ ; (c) pPv-NaIrO ₃	86

Liste des tableaux

1.1	Numéros atomiques et configurations électroniques des éléments constituant CaIrO_3 , SrIrO_3 et NaIrO_3	7
1.2	Paramètres de réseau et positions atomiques dans Pv-CaIrO_3	8
1.3	Paramètres de réseau et positions atomiques dans Pv-SrIrO_3	10
1.4	Paramètres de réseau et positions atomiques dans pPv-NaIrO_3	11
4.1	Positions atomiques dans Pv-CaIrO_3	47
4.2	Positions atomiques dans Pv-SrIrO_3	48
4.3	Positions atomiques dans pPv-NaIrO_3	49
4.4	Paramètres de réseau (a , b , c , b/a , c/a , V), module de compressibilité (B) et dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité (B'), à $P = 0$ et $T = 0$	50
4.5	Paramètres optimisés utilisés dans les calculs.	50
4.6	Constantes élastiques calculées (C_{ij} , en GPa) des composés CaIrO_3 , SrIrO_3 et NaIrO_3	58
4.7	Les modules de compressibilité (B_V , B_R et B , en GPa), les modules de cisaillement (G_V , G_R et G , en GPa), l'indicateur de Pugh (B/G), les modules de Young (E , en GPa) et le coefficient de Poisson (ν) de Pv-CaIrO_3 , Pv-SrIrO_3 et pPv-NaIrO_3	59
4.8	Les vitesses d'onde (V_l , V_t et V_m , en m.s^{-1}), les facteurs d'anisotropie de cisaillement (A_1 , A_2 et A_3) et la température de Debye (θ_D , en K) de Pv-CaIrO_3 , Pv-SrIrO_3 et pPv-NaIrO_3	61

Nomenclature

Abréviations les plus couramment utilisées :

- DFT** : Théorie de la fonctionnelle de la densité (pour, *Density Functional Theory*);
- LDA** : Approximation de la densité locale (pour, *Local Density Approximation*);
- LSDA** : Approximation de la densité locale de spin (pour, *Local Spin Density Approximation*);
- GGA** : Approximation du gradient généralisé (pour, *Generalized Gradient Approximation*);
- SOC** : Couplage spin orbite (pour, *Spin Orbit Coupling*);
- ZB** : Zone de Brillouin (pour, *Brillouin Zone*);
- APW** : Onde plane augmentée (pour, *Augmented Plane Wave*);
- FP-LAPW** : Ondes planes linéairement augmentées à potentiel total (pour, *Full Potential Linearized Augmented Plane Wave*);
- SCF** : Self-Consistent Field;
- TDOS/PDOS** : Densité d'états totale/Partielle (pour, *Total/Partial Density of states*);
- R_{mt}** : Rayon muffin-tin;
- K_{max}** : Le plus grand vecteur d'onde K ;
- E_{xc}** : Energie d'échange et de corrélation (pour, *Exchange-Correlation energy*);
- E_F** : Energie de Fermi (pour, *Fermi energy*);
- BoltzTraP** : Boltzmann Transport Properties;
- S** : Coefficient de Seebeck (pour, *Seebeck coefficient*);
- PF** : Facteur de puissance (pour, *Power Factor*);
- ZT** : Figure de mérite (pour, *Device figure of merit*);
- C_V** : Capacités calorifiques à volume constant;
- C_P** : Capacités calorifiques à pression constante;
- α** : Coefficient de dilatation thermique;
- θ_D** : Température de Debye;

Liste des publications

- [1] N. **Marbough**, M. Driss-Khodja, A. Boudali, S. Chibani, and A. Bentayeb, Computational Condensed Matter, e00420(2019). <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2019.e00420>.
- [2] A. Abada and N. **Marbough**, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism 33, 889 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10948-019-05288-1>.
- [3] B. Bekki, K. Amara, N. **Marbough**, F. Khelifaoui, Y. Benallou, M. Elkeurti, and A. Bentayeb, Computational Condensed Matter 18, e00339 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2018.e00339>.
- [4] A. Bentayeb, F. Driss-Khodja, S. Chibani, N. **Marbough**, B. Bekki, B. Khalfallah, M. Elkeurti, Journal of Computational Electronics, 04 May (2019), <https://doi.org/10.1007/s10825-019-01338-y>.
- [5] F. Belkharroubi, F. Khelifaoui, K. Amara, N. **Marbough**, M. Ameri, and Y. S. Abderrahmane, Physica B : Condensed Matter 557, 56 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.12.037>.
- [6] F. Khelifaoui, K. Amara, H. Boutaleb, M. Hamlat, K. Boudia, Y. S. Abderrahmane, and N. **Marbough**, Computational Condensed Matter 21, e00399 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2019.e00399>.
- [7] M. Hamlat, K. Boudia, K. Amara, F. Khelifaoui, and N. **Marbough**, Computational Condensed Matter, e00456 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2020.e00456>.

Liste des conférences internationales

[1] N. Marbouh, A. Boudali, A. Bentayeb, F. Saadaoui, M. Driss Khodja, "*Structural, electronic and thermodynamic properties of post-perovskite NaIrO₃*", Deuxièmes Journées Internationales de Physique de Constantine(JIPC2),14 et 15 Décembre 2016.

[2] N. Marbouh, M. Driss Khodja, A. Boudali,"*Structural and electronic properties of NaIrO₃ with spin orbit coupling*", Séminaire International de mécanique (SIM1),14 et 15 Novembre 2017, Relizane,Algérie.

[3] N. Marbouh, M. Driss Khodja, A. Boudali, A. Bentayeb, "*Structural, electronic and thermoelectric properties of semimetallic CaIrO₃ compound : ab-initio study*", 50th IFF spring school 2019 " Scattering ! Soft, Functional and Quantum Materials,11-22 mars 2019, Julich, Allemagne.

[4] N. Marbouh, A. Bentayeb , B. Khalfallah, A. Boudali, M. Driss Khodja, "*Etude ab-initio des propriétés structurales, élastiques et optoélectroniques du pérovskite CsPbCl₃*", XIII^{èmes} Journées Maghrébines des Sciences des Matériaux (JMSM'2020) d'Oran,09-11 Mars 2020.

Introduction générale

La famille des oxydes pérovskites ABO_3 est probablement la famille d'oxydes la plus étudiée. Beaucoup de pérovskites ABO_3 sont cubiques ou presque cubiques, mais elles subissent souvent une ou plusieurs transitions de phase, en particulier à basses températures. La flexibilité permettant d'accommoder presque tous les éléments du tableau périodique confère aux pérovskites ABO_3 une grande variété de propriétés.

Ces dernières années, les propriétés des pérovskites $M\text{IrO}_3$ (M étant un métal alcalin ou alcalino-terreux) ont fait l'objet d'un intérêt croissant, notamment en raison de leur structure analogue à celle de MgSiO_3 , composé majeur du manteau inférieur de la Terre et dont les transformations structurales sous pression sont d'une importance significative dans les géosciences.

Les pérovskites $M\text{IrO}_3$ (M = Ca, Sr, Na) peuvent être semimétalliques ou isolantes [1–6]. Hirai *et al.* [4] ont trouvé que CaIrO_3 , pérovskite de groupe spatial $Pbnm$, est un semimétal paramagnétique. Bremholm *et al.* [5] ont montré que NaIrO_3 , post-pérovskite de groupe spatial $Cmcm$, est un isolant. Zhao *et al.* [6] ont synthétisé SrIr_3 sous 5 GPa et 1000 °C. Ils ont montré que SrIrO_3 est un semimétal paramagnétique, de groupe spatial $Pnma$ (autre indexation du groupe spatial $Pbnm$ lorsque les axes de coordonnées sont permutés). Les propriétés électroniques de CaIrO_3 , SrIrO_3 et NaIrO_3 ont été largement étudiées [3, 7–11]. A notre connaissance, aucune étude théorique n'a été consacrée aux propriétés structurales, élastiques, thermoélectriques et/ou thermodynamiques de CaIrO_3 , SrIrO_3 et NaIrO_3 .

Les *méthodes des premiers principes* sont aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés physiques des matériaux. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux. Elles ont, parfois, pu remplacer des expériences très coûteuses ou irréalisables en laboratoire. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, pour *Density Functional Theory*) [12, 13] est actuellement la méthode des premiers principes la plus largement utilisée en physique de la matière condensée.

La méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel total (FP-LAPW, pour *Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave*) [14] est une méthode basée sur la DFT. La méthode FP-LAPW est considérée actuellement comme l'une des plus précises pour le calcul de la structure électronique des solides. La rapidité de calcul de la méthode FP-LAPW est impressionnante comparée aux autres méthodes des premiers principes.

L'objectif de ce travail de thèse est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés physiques des pérovskites CaIrO_3 et SrIrO_3 et de la post-pérovskite NaIrO_3 , en utilisant la méthode FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2K [15]. CaIrO_3 , SrIrO_3 et NaIrO_3 contiennent un élément lourd (Ir); ceci nous a conduits à ajouter la correction spin-orbite à l'approximation GGA-PBEsol, utilisée pour le calcul de l'énergie d'échange et de corrélation [16].

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, nous rappelons quelques propriétés générales des composés CaIrO_3 , SrIrO_3 et NaIrO_3 . Dans le deuxième chapitre sont présentés les fondements de la DFT. Le troisième chapitre est consacré à la méthode FP-LAPW. Dans le quatrième chapitre, nous présentons et discutons nos résultats sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques, thermoélectriques et thermodynamiques de CaIrO_3 , SrIrO_3 et NaIrO_3 . Nous terminons notre travail par une conclusion générale.

Bibliographie

- [1] A. Biswas and Y.H. Jeong, J. Phys. D **48**, 135303 (2015).
- [2] G. Cao, V. Durairaj, S. Chikara, L. DeLong, S. Parkin, and P. Schlottmann, Phys. Rev. B **76**, 100402 (2007).
- [3] Y.F. Nie, P. King, C. Kim, M. Uchida, H. Wei, B.D. Faeth, J. Ruf, J. Ruff, L. Xie, and X. Pan, Phys. Rev. Lett. **114**, 016401 (2015).
- [4]] D. Hirai, J. Matsuno, D. Nishio-Hamane, and H. Takagi, Appl. Phys. Lett. **107**, 012104 (2015).
- [5] M. Bremholm, S. Dutton, P. Stephens, and R. Cava, J. Solid State Chem. **184**, 601 (2011).
- [6] J. Zhao, L. Yang, Y. Yu, F. Li, R. Yu, Z. Fang, L. Chen, and C. Jin, J. Appl. Phys. **103**, 103706 (2008).
- [7] W. Ju, G.-Q. Liu, and Z. Yang, Phys. Rev. B **87**, 075112 (2013).
- [8] A. Subedi, Phys. Rev. B **85**, 020408 (2012).
- [9] M.M. Sala, K. Ohgushi, A. Al-Zein, Y. Hirata, G. Monaco, and M. Krisch, Phys. Rev. Lett. **112**, 176402 (2014).
- [10] M.A. Zeb and H.-Y. Kee, Phys. Rev. B **86**, 085149 (2012).
- [11] L. Du, X. Sheng, H. Weng, and X. Dai, EPL **101**, 27003 (2013).
- [12] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [13] H. Ehrenreich and F. Spaepen, 1955-1999 : Overview, Contents, and Authors, Solid State Physics, Elsevier Science, 1999.
- [14] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. Trickey, Comput. Phys. Commun. **59**, 399 (1990).
- [15] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2k, an Augmented Plane,Wave+Local OrbitalsProgram for Calculating Crystal Properties*, 2001.
- [16] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, Phys. Rev. Lett. **100**, 136406 (2008).

Chapitre 1

Présentation des matériaux

1.1 Introduction

Dans ce travail, nous avons effectué une étude *ab initio* des propriétés structurales, élastiques, électroniques, thermoélectriques et thermodynamiques des oxydes ternaires CaIrO_3 , SrIrO_3 et NaIrO_3 . Ces composés de formule MIR_3 , où M étant un métal alcalino-terreux (Ca, Sr) ou un métal alcalin (Na), intéressent divers domaines de l'industrie : la catalyse, l'électrochimie, la spintronique...

CaIrO_3 , SrIrO_3 et NaIrO_3 appartiennent à la famille des *pérovskites*, de formule générale ABX_3 où A et B sont des cations et X est un anion. 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 Perovski (1792-1856).

Les oxydes de structure pérovskite ABO_3 présentent, depuis longtemps, un intérêt considérable qui est la facilité de changer la nature des cations A et B. Compte tenu de la possibilité de combiner différents ions, les matériaux pérovskites peuvent être des isolants, des semi-conducteurs, des semimétaux ou des conducteurs ioniques. Les pérovskites ABO_3 ont été intensivement étudiées à cause de leurs diverses propriétés telles que la supraconductivité, la magnéto-résistance colossale, la transition métal-isolant, la piézoélectricité [1], la ferroélectricité [2, 3], le ferromagnétisme, la demi-métallicité... Les pérovskites avec un métal de transition dans le site B présentent une variété de propriétés électroniques et magnétiques [4]. Elles peuvent être supraconductrices à des températures relativement élevées.

1.2 Structure cristalline des pérovskites.

La structure cristalline idéale des composés ABO_3 est la structure cubique de groupe spatial $Pm\bar{3}m$ (#221). Elle est caractérisée par l'association de gros cations A (alcalins,

alcalino-terreux ou terres rares) et de moins gros cations B (métaux de transition), situés au centre de la cavité formée par huit octaèdres d'atomes d'oxygène et au centre de chaque octaèdre d'atomes d'oxygène, respectivement (Fig. 1.1) . Selon les tailles des cations A et B, des déformations structurales peuvent conduire à la modification de la structure cristalline. Pour mesurer cet écart à l'idéalité, V. M. Goldschmidt a introduit le facteur de tolérance (t), défini à partir des rayons ioniques des atomes A, B et O [5] :

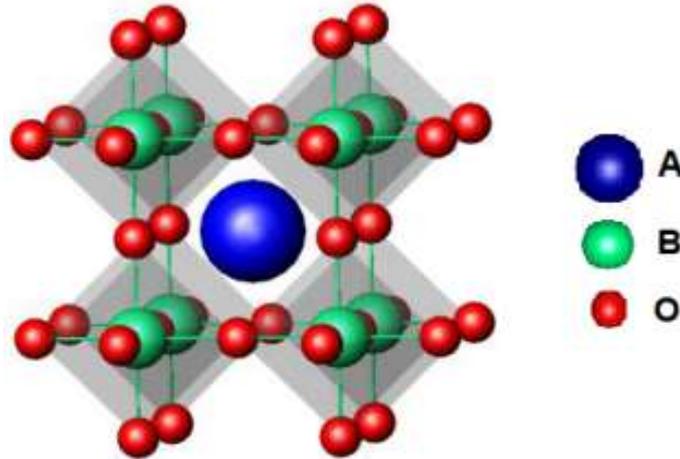


FIGURE 1.1 – Réseau tridimensionnel d'une pérovskite cubique ABO_3 .

1.2.1 Facteur de tolérance (critère de stabilité)

Des écarts par rapport à la structure cubique, structure cristalline idéale des pérovskites, peuvent être causés par de nombreux facteurs, tels que : les tailles des ions, la composition chimique (écart par rapport à la stœchiométrie ou présence d'impuretés), la nature des liaisons, la structure électronique des cations, la température, la pression, les défauts... Ces écarts se produisent via l'un des mécanismes suivants [6] :

- l'inclinaison coopérative des octaèdres ;
- les distorsions dans les octaèdres ;
- les déplacements des cations dans les octaèdres.

L'inclinaison des octaèdres est le plus commun de ces mécanismes. L'effet de taille est généralement quantifié par le facteur de tolérance (t), défini par V. M. Goldschmidt [5] :

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (1.1)$$

où R_A , R_B et R_O sont les rayons ioniques des ions A, B et O, respectivement. D'après ce critère, la structure cubique est observée pour t très proche de 1. Les limites de

stabilité de la phase pérovskite (plus ou moins distordue) sont définies par t compris entre 0.75 et 1.06. Ainsi, une distorsion de la structure cubique implique un écart par rapport à la valeur idéale de t . En fonction de la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs situations :

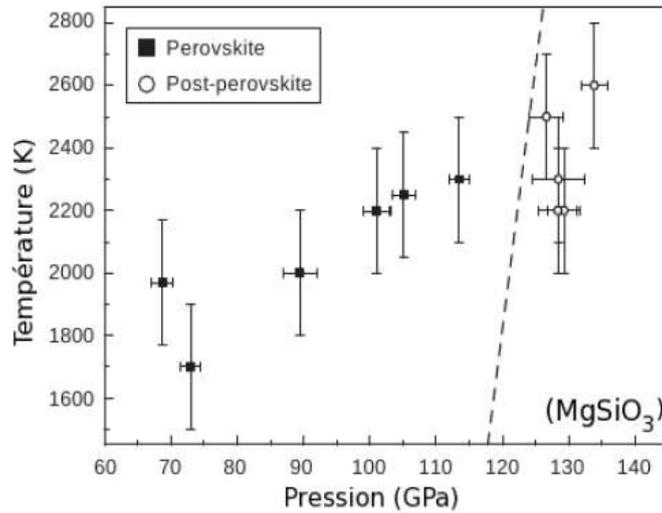
- la distorsion orthorhombique ($0.75 \leq t \leq 0.95$);
- la distorsion rhomboédrique ($0.96 \leq t \leq 0.99$);
- la distorsion hexagonale ($t \geq 1.06$).

1.2.2 Composés de type Ruddlesden-Popper

La formule générale d'une série de *Ruddlesden-Popper* peut être écrite comme $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$, où A et B sont des cations, X est un anion et n est le nombre de couches d'octaèdres dans la structure de type pérovskite. Il est possible de représenter les composés de Ruddlesden-Popper comme des pérovskites ABX_3 dans lesquelles une unité AX est ajoutée. La formule de ces composés peut également être écrite comme suit : AX_nABX_3 . Dans ce cas, n correspond au nombre de couches d'octaèdres BX_6 reliés par leurs sommets.

1.2.3 La phase post-pérovskite

La phase post-pérovskite (pPv) est la phase haute pression de certaines pérovskites (Pv) fortement déformées. Parmi ces composés, $MgSiO_3$ est un composant majeur du manteau inférieur de la Terre. Les transformations structurales sous pression de $MgSiO_3$ sont d'une importance significative dans les géosciences. Murakami *et al.* [7] ont montré que la phase pPv de $MgSiO_3$ est stabilisée à une pression de 125 GPa et une température de 2500 K. De plus, la phase pPv n'est pas trempable en pression comme le montre la figure 1.2 où les carrés pleins et les cercles vides indiquent la stabilité de la phase Pv et celle de la phase pPv, respectivement [7]. La ligne discontinue indique la frontière de la transition de phase. Ainsi, l'étude expérimentale de la plasticité de pPv- $MgSiO_3$ peut être réalisée uniquement *in situ*. C'est pour cette raison que beaucoup d'études se sont tournées vers des composés isostructuraux de $MgSiO_3$ stables à plus basse pression, comme $NaIrO_3$ dont la phase pPv apparaît dès 4.5 GPa [8]. Des simulations numériques ont montré que pPv- $MgSiO_3$ présente une forte anisotropie élastique [9–11]. Pv- $MgSiO_3$, de structure orthorhombique Pbnm, se transforme en pPv- $MgSiO_3$, plus dense, de groupe spatial *Cmcm*, avec $a < c < b$ où a , b et c sont les paramètres de maille de la structure orthorhombique [9]. Des études expérimentales ont montré que pPv- $MgSiO_3$ est beaucoup plus compressible le long de l'axe b que suivant les axes a et c [12].


 FIGURE 1.2 – Diagramme de phase de MgSiO₃.

1.3 Les pérovskites orthorhombiques CaIrO₃, SrIrO₃ et NaIrO₃

Les configurations électroniques et les numéros atomiques des éléments constituant CaIrO₃, SrIrO₃ et NaIrO₃ sont donnés dans le tableau 1.1.

Élément	Numéro atomique Z	Configuration électronique
Calcium (Ca)	20	[Ar] 4s ²
Strontium (Sr)	38	[Kr] 5s ²
Sodium (Na)	11	[Ne] 3s ¹
Iridium (Ir)	77	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁷
Oxygène (O)	8	[He] 2s ² 2p ⁴

 TABLE 1.1 – Numéros atomiques et configurations électroniques des éléments constituant CaIrO₃, SrIrO₃ et NaIrO₃.

1.3.1 CaIrO₃

Le composé CaIrO₃ peut être synthétisé sous deux formes orthorhombiques différentes : la phase Pv, de groupe spatial *Pbnm* (#62), avec $a = 5.3505 \text{ \AA}$, $b = 5.5929 \text{ \AA}$ et $c = 7.6769 \text{ \AA}$, et la phase pPv, de groupe spatial *Cmcm* (#63), avec $a = 3.1454 \text{ \AA}$, $b = 9.8637 \text{ \AA}$ et $c = 7.2980 \text{ \AA}$ [13]. Pv-CaIrO₃ est constituée d'octaèdres IrO₆ connectés par leurs sommets, avec des cations Ca dans les positions interstitielles (Fig. 1.3(a)). pPv-CaIrO₃ présente une structure en couches (Fig. 1.3(b)). Dans Pv-CaIrO₃, l'atome Ca occupe les positions $4c$, l'atome Ir occupe les positions $4b$ et les atomes inéquivalents O1 et O2 occupent les positions $4c$ et $8d$, respectivement. Les valeurs expérimentales

des paramètres de réseau et des positions atomiques dans Pv-CaIrO₃ sont rapportées dans le tableau 1.2.

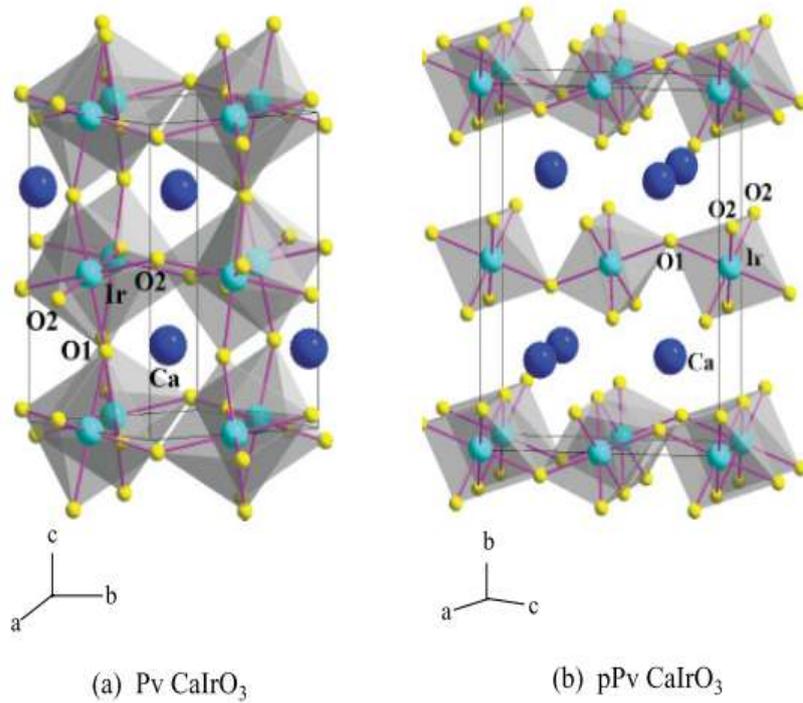


FIGURE 1.3 – Structures cristallines de CaIrO₃ : (a) la phase pérovskite (Pv) ; (b) la phase post-pérovskite (pPv) .

Pv-CaIrO ₃		<i>Pbnm</i> (#62)	$a = 5.3505 \text{ \AA}$	$b = 5.5929 \text{ \AA}$	$c = 7.6769 \text{ \AA}$ [13]
<i>Positions atomiques</i> [13]					
Atomes	sites	x	y	z	
Ca	$4c$	0.9860	0.0596	0.25	
Ir	$4b$	0.5	0	0	
O1	$4c$	0.1048	0.4711	0.25	
O2	$8d$	0.6926	0.3049	0.0560	

TABLE 1.2 – Paramètres de réseau et positions atomiques dans Pv-CaIrO₃.

CaIrO₃ est un matériau isostructural de MgSiO₃. Aussi, CaIrO₃ a été largement étudié dans le domaine des géosciences pour élucider le mécanisme de la transition de phase Pv-MgSiO₃ → pPv-MgSiO₃ à la limite du manteau le plus bas de la Terre (*couche D''*). En 2015, Hirai *et al.* [14] ont synthétisé Pv-CaIrO₃ en couches minces. La phase Pv CaIrO₃ a été stabilisée par croissance épitaxiale sur des substrats SrTiO₃, (LaAlO₃)_{0.3}(Sr₂AlTaO₆)_{0.7} et LaAlO₃, avec des contraintes de traction forte, de traction faible et de compression, respectivement. La variation de la résistivité de Hall en fonction de la température présentait un changement de signe et une dépendance non linéaire au champ magnétique, ce qui indique clairement que Pv-CaIrO₃ est un semimétal, en raison de la coexistence d'électrons et de trous au niveau de Fermi. Hirai

et al. [14] ont observé que Pv CaIrO_3 conservait son caractère semimétallique lorsque des contraintes épitaxiales étaient appliquées, ce qui suggérait que la présence de nuds de Dirac, autour du niveau de Fermi, protégés par une symétrie de réseau, était à l'origine de l'état fondamental semi-métallique.

Ohgushi *et al.* [15] ont synthétisé, à haute pression, les phases Pv et pPv de CaIrO_3 . Leurs mesures ont montré que Pv- CaIrO_3 est un métal paramagnétique. Toutefois, la variation de la résistivité en fonction de la température montre un mauvais comportement métallique de Pv- CaIrO_3 , avec une remontée non divergente lorsque la température tend vers zéro (Fig. 1.4).

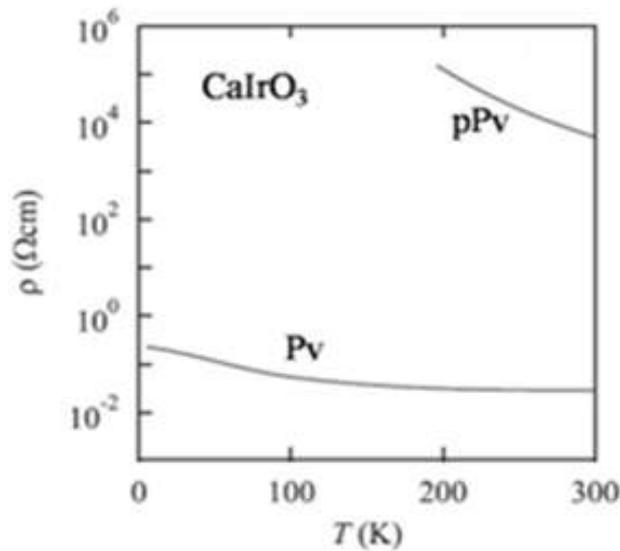


FIGURE 1.4 – Variation de la résistivité de Pv- CaIrO_3 et de pPv- CaIrO_3 en fonction de la température.

1.3.2 SrIrO_3

SrIrO_3 fait partie de la famille des iridates de la *série de Ruddlesden-Popper* $\text{Sr}_{n+1}\text{Ir}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n \rightarrow \infty$) [16]. Pv- SrIrO_3 a une structure orthorhombique de groupe spatial $Pbnm$ [17]. Les valeurs expérimentales des paramètres de réseau et des positions atomiques dans Pv SrIrO_3 sont rapportées dans le tableau 1.3.

En 2008, Zhao *et al.* [17] ont synthétisé Pv- SrIrO_3 sous une pression de 5 GPa et une température de 1000 °C. Ils ont utilisé la méthode de la réaction chimique conventionnelle à l'état solide. Pv- SrIrO_3 est paramagnétique au-dessous de 170 K et devient magnétique à des températures plus élevées. SrIrO_3 est isolant à basse température. Une transition métal-isolant est observée à 44 K. A température ambiante, SrIrO_3 a une résistivité électrique d'environ 2.5 mΩcm. En 2016, Liu *et al.* [18] ont étudié, expérimentalement et théoriquement, la structure électronique de couches minces de Pv- SrIrO_3 .

Pv-SrIrO ₃ <i>Pbnm</i> (#62)		$a = 5.5617 \text{ \AA}$	$b = 5.5909 \text{ \AA}$	$c = 7.8821 \text{ \AA}$ [17]
<i>Positions atomiques</i> [17]				
Atomes	sites	x	y	z
Sr	4c	0.5085	0.4901	0.25
Ir	4b	0.5	0	0
O1	4c	0.506	0.073	0.25
O2	8d	0.292	0.714	0.044

 TABLE 1.3 – Paramètres de réseau et positions atomiques dans Pv-SrIrO₃.

Ils ont montré que les bandes de trous autour du point de symétrie R et les bandes d'électrons autour du point de symétrie U croisent le niveau de Fermi simultanément, fournissant la preuve directe que Pv-SrIrO₃ est semimétallique à l'état fondamental.

1.3.3 NaIrO₃

NaIrO₃ cristallise dans la structure orthorhombique *Cmcm* (#63) [8]. NaIrO₃ appartient à la classe des matériaux dits *post-pérovskites*, phases fortement déformées de certaines pérovskites, généralement synthétisées à haute pression. Parmi les oxydes pPv, NaIrO₃ est le premier exemple avec un cation pentavalent. Bremholm *et al.* [8] ont synthétisé le composé NaIrO₃ à partir d'un mélange de Na₂O₂, Ir et NaClO₃, où ce dernier ne sert que comme oxydant. L'excès de Na₂O₂, de 50 %, a été utilisé pour compenser la perte de sodium pendant la réaction. La structure de pPv-NaIrO₃ se compose de couches d'octaèdres IrO₆ séparées par des couches de prismes trigonaux bicapés NaO₈. L'octaèdre Ir-O₆ est fortement déformé : l'angle de liaison O2-Ir-O2 est égal à 73.2° au lieu de 90°. Les longueurs des liaisons Ir-O1 (2 liaisons) et Ir-O2 (4 liaisons) sont égales à 1.9068 et 1.8930 Å, respectivement. La longueur des liaisons Na-O1 (2 liaisons) est égale à 2.461 Å. Les longueurs des liaisons Na-O2 sont égales à 2.573 Å (4 liaisons) et 2.681 Å (2 liaisons). La présence de Ir métallique (impureté) a été observée par Bremholm *et al.* dans tous les échantillons synthétisés [8]. Les valeurs expérimentales des paramètres de réseau et des positions atomiques dans pPv NaIrO₃ sont rapportées dans le tableau 1.4.

pPv-NaIrO₃ est paramagnétique et les mesures de résistivité montrent un comportement non métallique [8]. A température ambiante, la résistivité électrique est de 0.06 Ω.cm. Elle augmente de façon monotone lors du refroidissement pour atteindre 400 Ω.cm à 2 K. Ces mesures indiquent que pPv-NaIrO₃ n'est pas métallique. Du *et al.* [19] ont calculé la structure électronique de pPv-NaIrO₃ en utilisant l'approximation LDA+Gutzwiller. Ils ont suggéré que pPv-NaIrO₃ est un isolant conventionnel et non un isolant de Mott.

pPv-NaIrO ₃ <i>Cmcm</i> (#63)		$a = 3.0397 \text{ \AA}$	$b = 10.3576 \text{ \AA}$	$c = 7.1766 \text{ \AA}$ [8]
Positions atomiques [8]				
Atomes	sites	x	y	z
Na	4c	0	0.2507	0.25
Ir	4a	0	0	0
O1	4c	0.5	0.4377	0.25
O2	8f	0.5	0.1016	0.0568

 TABLE 1.4 – Paramètres de réseau et positions atomiques dans pPv-NaIrO₃.

1.4 Propriétés électroniques des semimétaux et des isolants

L'étude des propriétés électroniques d'un matériau permet d'analyser et de comprendre la nature des liaisons entre les éléments constituant le matériau. Les propriétés électroniques de CaIrO₃, SrIrO₃ et NaIrO₃ diffèrent d'un composé à l'autre. Pv-CaIrO₃, de groupe d'espace *Pbnm*, est un semimétal paramagnétique avec des points de Dirac protégés par symétrie [14]. Pv-SrIrO₃, membre de la série de Ruddlesen-Propser Sr_{*n*+1}Ir_{*n*}O_{3*n*+1} ($n \rightarrow \infty$), est également un semimétal [18]. pPv-NaIrO₃, de groupe d'espace *Cmcm*, est un isolant [19]. Dans ce paragraphe, nous présentons une étude descriptive des propriétés électroniques des composés étudiés.

1.4.1 Les semimétaux

Un semimétal est un matériau avec un très faible chevauchement entre le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence (Fig. 1.5). Il possède une faible densité d'états au niveau de Fermi. Nous présentons, dans ce paragraphe, deux types de semimétaux : *le semimétal de Dirac et le semimétal de Weyl*.

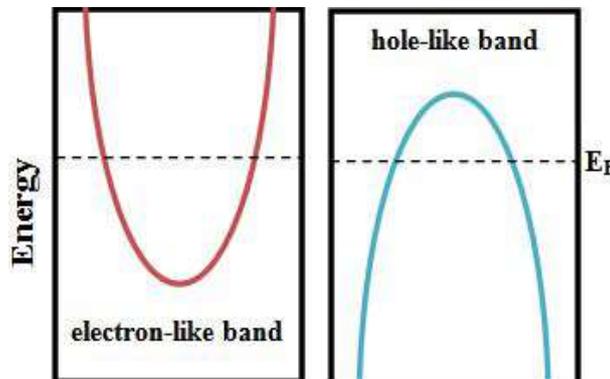


FIGURE 1.5 – Représentation schématique d'un composé semimétallique.

1.4.1.1 Le semimétal de Dirac

Un semimétal de Dirac est caractérisé par le croisement des bandes de valence et de conduction au niveau de Fermi en certains points de la zone de Brillouin, autour desquels la dispersion est linéaire. Le graphène, forme allotropique bidimensionnelle du carbone, est probablement le semimétal de Dirac le plus connu [20].

Depuis l'avènement du graphène dans les années 2000 [21], la physique des hautes énergies a commencé à trouver un grand nombre d'équivalents de ses concepts dans la physique de la matière condensée. Les cas les plus connus sont bien évidemment les semimétaux de Dirac dont les fonctions d'onde ψ peuvent être obtenues grâce à l'équation de Weyl, un cas particulier de l'équation de Dirac caractérisé par l'absence de terme de masse :

$$\hbar(\sigma_0 \otimes \tau_0(-i \frac{\partial}{\partial t}) + v_F \tau_Z \otimes \sigma_Z \cdot \mathbf{P})\psi = 0 \quad (1.2)$$

où \mathbf{P} est l'opérateur de la quantité de mouvement et v_F est la vitesse de Fermi. Les matrices σ et τ sont des *matrices de Pauli* qui agissent dans des espaces différents, comme par exemple l'espace des spins et l'espace des orbitales. L'indice 0 indique les matrices identités dans les espaces respectifs de ces dernières. On peut obtenir les valeurs propres de l'équation (1.2) en utilisant les vecteurs \mathbf{k} associés à l'opérateur quantité de mouvement :

$$E_{\pm} = \pm \hbar v_F |\mathbf{k}| \quad (1.3)$$

A cause de la présence des deux sous-espaces, chacune des énergies E est dégénérée deux fois. Du point de vue de la physique des hautes énergies, l'énergie négative correspond à l'énergie de l'anti-particule associée à la particule relativiste. Du point de vue de la matière condensée, le concept d'anti-particule est remplacé par le concept de trou et les énergies E_- et E_+ correspondent respectivement aux bandes de valence et de conduction [22]. Dans le cas simple et isotrope, l'hamiltonien associé à l'équation de Weyl (éq. 1.2) peut s'écrire comme suit [23] :

$$H_{Dirac} = \tau_Z \hbar v_F k \sigma \quad (1.4)$$

1.4.1.2 Le semimétal de Weyl

Le semimétal de Weyl est obtenu en brisant certaines symétries. Il présente une grande similarité avec le semimétal de Dirac, à la différence que le point où se croisent les bandes électroniques linéaires est dégénéré deux fois. Ce point de croisement doublement dégénéré est appelé *nœud de Weyl*. Ainsi, un nœud de Dirac peut être vu comme une superposition de deux nœuds de Weyl.

1.4.2 Les isolants

1.4.2.1 L'isolant de Mott

Un *isolant de Mott* se forme lorsque l'énergie d'interaction coulombienne entre deux électrons sur un même site, U , devient dominante devant l'énergie de stabilisation cinétique, t (*terme de saut*), intervenant entre les plus proches voisins [24, 25]. De ce fait, chaque électron reste localisé sur le site atomique parent (Fig. 1.6). Une théorie des bandes simple ne suffit plus pour expliquer le comportement isolant du système qui présente des bandes partiellement remplies. Hubbard *et al.* [26] ont développé un modèle théorique, appelé *modèle de Hubbard*, où l'hamiltonien minimal (*hamiltonien de Hubbard*) permet de décrire ces isolants de Mott :

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} (C_{i,\sigma}^+ C_{j,\sigma} + C_{j,\sigma}^+ C_{i,\sigma}) + U \sum n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} \quad (1.5)$$

où t correspond à l'amplitude de saut entre les sites voisins i et j , c'est-à-dire l'énergie cinétique, et $\sigma = \uparrow, \downarrow$ représente le spin de l'électron. La force des corrélations électroniques, identifiée par le terme U/t , et le remplissage de la bande n , identifié par le terme $\sum n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow}$, sont deux paramètres importants dans le modèle de Hubbard.

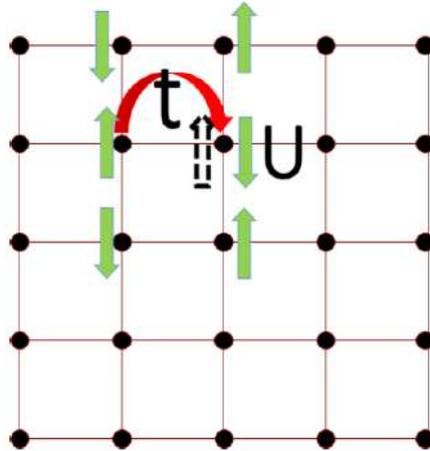


FIGURE 1.6 – Illustration du saut d'un électron se déplaçant d'un site à l'autre (t : amplitude de saut) et de la répulsion coulombienne lorsque deux électrons sont sur un même site (terme U), dans un système 2D carré.

1.4.2.2 L'isolant topologique

Un isolant topologique est un matériau montrant simultanément un état isolant et un état métallique [27]. Dans l'hypothèse où l'on considère un cristal infini avec un fort couplage spin-orbite et une structure de bandes du volume présentant une bande d'énergie interdite, si le niveau de Fermi se situe dans la bande interdite, le matériau est

isolant. Cependant, si l'on considère un cristal réel avec des dimensions finies, les interfaces matière-vide engendrent l'apparition d'états de surface. Dans un diagramme de bandes, ces états sont représentés par des bandes d'énergie croisant la bande interdite, tel qu'illustré dans la figure 1.7 [28]. Comme ces bandes croisent le niveau de Fermi, elles sont porteuses d'états métalliques. Or, ces bandes surfaciques peuvent aussi se croiser dans le diagramme énergie-impulsion et ce croisement est appelé *point de Dirac*. L'importance de ce point est primordiale dans l'existence des états topologiques surfaciques. Il peut y avoir plus d'un croisement entre une bande surfacique et le niveau de Fermi. Le nombre de ces points de croisement dictera le comportement du composé. Un nombre pair indique un comportement isolant traditionnel, tandis qu'un nombre impair correspond à un état topologique fort [28].

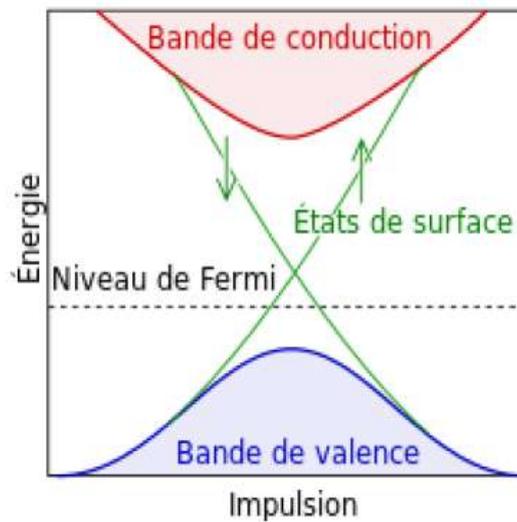


FIGURE 1.7 – Illustration de la structure de bandes d'un isolant topologique. Les bandes d'états de surface sont en vert et les flèches représentent le spin "up" ou "down" associé à chaque bande.

Bibliographie

- [1] H. Fu and R. E. Cohen, *Nature* **403**, 281 (2000).
- [2] E. Bousquet, M. Dawber, N. Stucki, C. Lichtensteiger, P. Hermet, S. Gariglio, J.-M. Triscone, and P. Ghosez, *Nature* **452**, 732 (2008).
- [3] Y. Yamasaki, H. Sagayama, N. Abe, T. Arima, K. Sasai, M. Matsuura, K. Hirota, D. Okuyama, Y. Noda, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 097204 (2008).
- [4] N. Singh, J.Y. Rhee, and S. Auluck, *J. Korean Phys. Soc.* **53**, 806 (2008).
- [5] V.M. Goldschmidt, *Sci. Nat.* **14**, 477 (1926).
- [6] H.D. Megaw, *Crystal Structures : A Working Approach*, W.B. Saunders Company, Philadelphia, 1973.
- [7] M. Murakami, K. Hirose, K. Kawamura, N. Sata, and Y. Ohishi, *Science* **304**, 855 (2004).
- [8] M. Bremholm, S.E. Dutton, P.W. Stephens, and R.J. Cava, *J. Solid State Chem.* **184**, 601 (2011).
- [9] A.R. Oganov and S. Ono, *Nature* **430**, 445 (2004).
- [10] T. Iitaka, K. Hirose, K. Kawamura, and M. Murakami, *Nature* **430**, 442 (2004).
- [11] S. Stackhouse, J.P. Brodholt, J. Wookey, J.-M. Kendall, and G.D. Price, *Earth Planet. Sci. Lett.* **230**, 1 (2005).
- [12] N. Guignot, D. Andraut, G. Morard, N. Bolfan-Casanova, and M. Mezouar, *Earth Planet. Sci. Lett.* **256**, 162 (2007).
- [13] J.-G. Cheng, J.-S. Zhou, J.B. Goodenough, Y. Sui, Y. Ren, and M.R. Suchomel, *Phys. Rev. B.* **83**, 064401 (2011).
- [14] D. Hirai, J. Matsuno, D. Nishio-Hamane, and H. Takagi, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 012104 (2015).
- [15] K. Ohgushi, T. Yagi, H. Gotou, Y. Kiuchi, and Y. Ueda, *Physica B* **404**, 3261 (2009).
- [16] S.J. Moon, H. Jin, K.W. Kim, W.S. Choi, Y.S. Lee, J. Yu, G. Cao, A. Sumi, H. Funakubo, C. Bernhard, and T.W. Noh, *Phys. Rev. Lett.* **10**, 226402 (2008).
- [17] J.G. Zhao, L.X. Yang, Y. Yu, F.Y. Li, R.C. Yu, Z. Fang, L.C. Chen, and C.Q. Jin, *J. Appl. Phys.* **103**, 103706 (2008).
- [18] Z.T. Liu, M.Y. Li, Q.F. Li, J.S. Liu, W. Li, H.F. Yang, Q. Yao, C.C. Fan, X.G. Wan, Z. Wang, and D.W. Shen, *Sci. Rep.* **6**, 30309 (2016).
- [19] L. Du, X. Sheng, H. Weng, and X. Dai, *EPL* **101**, 27003 (2013).
- [20] M. Barrette, *Semimétaux de Dirac et de Weyl en trois dimensions*, 2013, <https://www.physique.usherbrooke.ca/pages/sites/default/files/garate/Semim>

- [21] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, and A.K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- [22] P.A.M. Dirac, *Proc. R. Soc. Lond. A* **117**, 610 (1928).
- [23] H. Weyl, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **15**, 323 (1929).
- [24] N.F. Mott, *Proc. R. Soc. Lond. A* **382**, 1 (1982).
- [25] N.F. Mott, *Metal-Insulator Transitions*, CRC Press, 2004.
- [26] J. Hubbard, *Proc. R. Soc. Lond. A* **276**, 238 (1963).
- [27] M.Z. Hasan and C.L. Kane, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 3045 (2010).
- [28] L. Lapointe, *Étude de la phase isolant topologique chez le composé demi-Heusler GdBiPt*, Mémoire de Maître ès sciences, Université de Montréal, 2014.

Chapitre 2

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

2.1 Introduction

Nous rappelons dans ce chapitre les principes généraux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, pour *Density Functional Theory*). Nous indiquerons les fondements théoriques sur lesquels est basée cette méthode des premiers principes.

La DFT constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs des propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermodynamiques de la matière, aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas [1] et Enrico Fermi [2] à la fin des années 1920. Néanmoins, il a fallu attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Hohenberg et Kohn [3] et de Kohn et Sham [4] pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

Pour connaître ou envisager les propriétés d'un matériau, il faut décrire et comprendre le comportement de l'ensemble des électrons et des noyaux qui le composent, l'agencement des atomes et les interactions entre les particules du matériau. Le calcul des propriétés structurales, électroniques, optiques, élastiques d'un cristal (système à N particules) à l'état fondamental est très difficile. La mécanique classique s'avère être insuffisante pour résoudre ce problème. Pour cela, il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

où H représente l'hamiltonien du système cristallin, ψ est sa fonction d'onde et E est l'énergie totale. L'opérateur hamiltonien H est défini par :

$$H = -\sum_i^N \frac{\hbar}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.2)$$

où \hbar est la constante de Planck, e est la charge d'un électron, m est la masse d'un électron, M est la masse d'un noyau, \vec{r} et \vec{R} sont respectivement les positions des électrons et des noyaux et Z_I est la charge du noyau I. Le premier terme est l'opérateur de l'énergie cinétique des électrons, le deuxième est celui de l'énergie cinétique des noyaux et les trois derniers représentent les interactions coulombiennes électron-noyau, électron-électron et noyau-noyau, respectivement. H peut se décomposer ainsi :

$$H_{total} = T_e + T_n + V_{e-n} - V_{e-e} + V_{n-n} \quad (2.3)$$

Pour un système à N électrons, l'équation de Schrödinger (2.1) est trop complexe pour pouvoir être résolue analytiquement.

2.2 L'approximation de Born-Oppenheimer

La première étape dans la simplification de l'équation (2.1) est l'approximation de Born-Oppenheimer [5] qui consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux. Le mouvement des noyaux étant beaucoup plus lent que celui des électrons, à cause de leur masse largement supérieure ($M_n = 1826m_e$), on considère les noyaux comme étant fixes. En d'autres termes, cela signifie que l'échelle de temps associée aux excitations électroniques, qui est proportionnelle à l'inverse de la largeur de la bande de transition électronique, est plus petite que celle caractérisant les ions, associée à l'inverse des fréquences de phonons. Par conséquent, la configuration électronique peut être considérée comme étant totalement relaxée dans son état fondamental, à chaque position que les ions prennent durant leur mouvement. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyau-noyau devient une constante. Le nouvel hamiltonien est celui des électrons, donné par :

$$H_e = T_e + V_{e-n} - V_{e-e} \quad (2.4)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[- \sum_i^N \frac{\hbar}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (2.5)$$

Les parties non constantes de l'hamiltonien issues de l'approximation de Born-Oppenheimer sont l'énergie cinétique du gaz d'électrons, l'énergie potentielle due aux interactions électron-électron et l'énergie potentielle des électrons dans le potentiel - désormais - externe des noyaux. L'hamiltonien n'est, de ce fait, constitué que par des contributions de types électroniques : monoélectronique (T_e et V_{e-n}) et biélectronique (V_{e-e}). Cette approximation correspond à une simplification raisonnable, étant donné que les termes

négligés sont de l'ordre du rapport entre la masse électronique effective et la masse ionique, m_e/M_n , et sont par conséquent inférieurs à 10^{-4} . Cet ordre de grandeur est plus faible que les erreurs commises généralement à partir des autres approximations utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger.

La difficulté à décrire les électrons en interaction nécessite le passage par des approximations pour résoudre l'équation (2.5). Parmi les premières approximations utilisées, celles de Hartree [6] et de Hartree-Fock [7] sont basées sur l'hypothèse des électrons libres, qui consiste à supposer que chaque électron se déplace de façon indépendante dans le champ moyen créé par les autres électrons et par les noyaux. Ceci a deux conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale V_{e-e} du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte (négligé).

Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. Cependant, il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité.

2.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Les premières idées de la théorie de la fonctionnelle de la densité furent introduites dans les travaux de Thomas [1] et Fermi [8] à la fin des années 1920. L'objectif principal de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Il s'agit d'une quantité plus facile à traiter, tant mathématiquement (parce qu'elle dépend seulement de 3 variables, par opposition à la fonction d'onde multiélectronique qui dépend de $3N$ variables) que conceptuellement (la densité électronique a un sens physique, ce qui n'est pas le cas pour la fonction d'onde qui est une grandeur mathématique). Notons cependant que la DFT a été réellement établie avec l'apparition des théorèmes fondamentaux exacts de Hohenberg et Kohn en 1964 [3], qui relie de façon unique l'énergie de l'état fondamental et la densité électronique correspondante.

2.3.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Les deux théorèmes sont comme suit :

Premier théorème

L'énergie totale E d'un système à N électrons dans son état fondamental en présence d'un potentiel extérieur $V_{ext}(r)$ peut être déterminée uniquement par sa densité électronique $\rho(r)$ et peut être écrite sous la forme :

$$E = E[\rho] = \langle \psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \quad (2.6)$$

ou encore :

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \hat{V}_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.7)$$

Où $F[\rho]$ représente la fonctionnelle universelle de la densité électronique ρ :

$$F[\rho] = \langle \psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} | \psi \rangle \quad (2.8)$$

La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel.

Deuxième théorème

Pour un potentiel $V_{ext}(\vec{r})$ et un nombre d'électrons N donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(r)$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (2.9)$$

Malheureusement, les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur forme de la fonctionnelle $F[\rho]$.

2.3.2 Les équations de Kohn et Sham

En 1965, Kohn et Sham [4] proposèrent une méthode pratique permettant d'utiliser la DFT. Cette approche permet de ramener le traitement d'un système de N électrons en interaction à un système fictif d'électrons sans interaction mutuelle ($V_{e-e} = 0$) mais soumis à un potentiel effectif V_{eff} (*potentiel de Kohn et Sham*). Ce système a la même densité et la même énergie totale que le système réel.

Pour ce système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité $E[\rho(r)]$ peut être exprimée comme suit :

$$E(\rho) = T_e(\rho) + E_H(\rho) + E_{xc}(\rho) + V_{ext}(\rho) \quad (2.10)$$

où $T_e(\rho)$ est l'énergie cinétique du système sans interaction, $E_H(\rho)$ désigne le terme Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons), $E_{xc}(\rho)$ est le terme d'échange et de corrélation et $V_{ext}(\rho)$ inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

2.3.3 La fonctionnelle d'échange et de corrélation

La DFT, au stade des équations de Kohn-Sham, est une théorie parfaitement exacte, dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité électronique du système à N électrons en interaction. Cependant, la DFT reste inapplicable car le potentiel d'échange-corrélation (contenant également la correction de l'énergie cinétique) reste inconnu. Il est donc nécessaire d'approximer le potentiel d'échange-corrélation. Les approximations les plus utilisées sont présentées ci-après.

2.3.4 L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale [3, 4] (LDA, pour *Local Density Approximation*) est fondée sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$, c'est-à-dire que la LDA traite un système non homogène comme étant localement homogène. En d'autres termes, cette approche consiste à effectuer les deux hypothèses suivantes :

1. les effets d'échange-corrélation sont déterminés par la densité au point r ;
2. la densité $\rho(r)$ est une fonction variant lentement avec r .

Dans la LDA, l'énergie d'échange-corrélation peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]\rho(r)d^3r \quad (2.11)$$

Où ε_{xc}^{LDA} représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité uniforme $\rho(r)$. A partir de $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$, le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}^{LDA}(r)$ peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta(\rho(r)\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)])}{\delta\rho(r)} \quad (2.12)$$

La LDA suppose que la fonctionnelle est purement locale. Cette énergie peut être exprimée comme suit :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA} = \varepsilon_x^{LDA}(\rho) + \varepsilon_c^{LDA}(\rho) \quad (2.13)$$

où ε_x est l'énergie d'échange et ε_c est l'énergie de corrélation. La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [9] :

$$E_x^{LDA}[\rho(r)] = -C_x \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) dr \quad (2.14)$$

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(r)] = -C_x \rho^{\frac{1}{3}}(r) \quad (2.15)$$

Avec

$$C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.16)$$

Pour l'énergie de corrélation, des valeurs précises sont disponibles via les calculs Monte Carlo quantique de D.M. Ceperley [10] et de D.M. Ceperley et B.J. Alder [11] et dont les résultats peuvent être interpolés afin d'obtenir une forme analytique. Il existe de nombreuses paramétrisations pour l'énergie de corrélation dont celles de Perdew-Zunger [12] et de Vosko-Wilk-Nusair [13].

2.3.5 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres cas, elle a présenté des désaccords avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été apportées à la LDA reposent sur l'idée consistant à tenir compte des variations locales de la densité. L'*approximation du gradient généralisé* (GGA, pour *Generalized Gradient Approximation*) considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité en chaque point mais aussi de son gradient $|\nabla\rho(r)|$. Grâce à cette modification, la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(r)]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons. Les méthodes dites GGA sont parfois aussi appelées méthodes *non locales*.

De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation dans l'approximation GGA est définie comme suit :

$$E_x^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)|\nabla\rho(r)] d^3r \quad (2.17)$$

Où $[\rho(r)|\nabla\rho(r)]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système des électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme. Il faut cependant noter que la GGA ne mène pas obligatoirement à de meilleurs résultats que la LDA. Tout dépend des propriétés que l'on calcule et du système que l'on traite.

L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs, comparativement à la description fournie par la LDA, en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. A titre d'exemple, l'ordre de grandeur de l'erreur relative commise lors du calcul des énergies d'atomisation est abaissé à 3-7 % lorsqu'une fonctionnelle de type GGA est utilisée, tandis qu'une fonctionnelle LDA conduit à des surestimations de l'ordre de 20-30 % [14, 15]. Les fonctionnelles GGA tendent à améliorer la précision du calcul des énergies totales [16–18], des barrières énergétiques et des différences d'énergie entre deux structures distinctes [19–22] et à allonger et assouplir les liaisons. Ce dernier effet corrige fortement les résultats obtenus avec la LDA [23]. Les fonctionnelles de type GGA fournissent également une meilleure description des volumes à l'équilibre, des modules d'élasticité et des propriétés magnétiques des composés, comparativement aux calculs effectués avec la LDA. En revanche, en raison de son caractère local, la GGA ne parvient pas à traiter correctement les systèmes caractérisés par des interactions de Van der Waals, liées à des corrélations de longue portée.

2.3.6 Les fonctionnelles GGA

La grande majorité des calculs des propriétés structurales et électroniques sont effectués à l'aide des équations de Kohn-Sham, avec les approximations GGA ou LDA pour l'estimation de l'énergie d'échange-corrélation. La raison principale est que ces approximations semi-locales donnent, pour de nombreux cas, des résultats qui sont assez précis pour interpréter ou prédire les données expérimentales. Un autre avantage important des fonctionnelles semi-locales est qu'elles conduisent à des calculs qui ne sont pas coûteux en temps, comparativement à des méthodes sophistiquées. Toutefois, l'application de la LDA et de la GGA aux solides peut également conduire, selon les propriétés des solides étudiés, à des résultats qui sont en très mauvais accord avec l'expérience, comme les largeurs des bandes interdites des semi-conducteurs et des isolants - qui sont largement sous-estimées - et les paramètres de maille.

Actuellement, la GGA est très utilisée dans sa version révisée par Perdew, Burke et Ernzerhof (GGA-PBE) [18]. Utilisant à la fois la densité et son gradient en chaque point de l'espace, elle représente un point de succès pour le développement de la fonctionnelle non empirique mais elle présente beaucoup de limitations. Une nouvelle fonctionnelle GGA, nommée GGA-PBESol a été proposé par Perdew *et al.* en 2008 [24].

Différentes paramétrisations sont utilisées pour la GGA. Parmi celles-ci, citons les plus connues :

- la GGA-PW introduite par Perdew et Wang en 1992 [25];

- la GGA-PBE introduite par Perdew, Burke et Ernzerhof en 1996 [18];
- la GGA-WC introduite par Wu et Cohen en 2006 [26];
- la GGA-EV introduite par Engel et Vosko [27].

2.3.6.1 La fonctionnelle GGA-PBE

La fonctionnelle d'échange GGA s'écrit comme le produit de l'énergie d'échange par électron et d'un facteur F_x dépendant du gradient réduit s de la densité :

$$E_x^{GGA}[\rho] = \int_r \rho(r) \varepsilon_x[\rho] F_x(s) dr \quad (2.18)$$

où $\varepsilon_x[\rho]$ est l'énergie d'échange par électron et s est le gradient réduit et s'écrit :

$$s[\rho] = \frac{|\nabla_r \rho(r)|}{2K_F(r)\rho(r)} \quad (2.19)$$

où ρ est le densité électronique et K_F est le vecteur d'onde de Fermi :

$$K_F(r) = [3\pi^2 \rho(r)]^{\frac{1}{3}} \quad (2.20)$$

Un exemple simple de facteur correctif $F_x(s)$ est celui proposé par Perdew, Burke et Ernzerhof [18]. En effet, ils utilisent pour F_x une forme mathématique en adéquation avec les conditions aux limites du gaz d'électrons [28] :

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu}{k} s^2} \quad (2.21)$$

où μ est le coefficient du développement du gradient de l'énergie d'échange. μ se déduit grâce à partir de l'équation [29, 30] :

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + \mu S^2 + 0_S \rightarrow 0(S^2) \quad (2.22)$$

Dans ces conditions, $\mu = \mu_{PBE} = 0.220$ et k se déduit de la limite asymptotique (correcte) imposée par Lieb et Oxford [31] : $k = k_{PBE} = 0.804$.

2.3.6.2 La fonctionnelle GGA-PBEsol

Perdew *et al.* [24] notent que pour atteindre des énergies d'échange atomiques précises, la GGA doit fortement diminuer le gradient pour les densités variant lentement, ce qui est valable pour les matériaux solides et leurs surfaces [32]. Une approche pragmatique du calcul des paramètres de maille est d'utiliser une fonctionnelle modifiée, en particulier pour les matières solides.

La fonctionnelle PBEsol maintient la forme de la fonctionnelle PBE, modifie le paramètre μ pour l'échange et le paramètre β pour la corrélation de manière à conserver de nombreuses conditions exactes satisfaites par la PBE. Le facteur μ est réduit à la valeur $\mu_{GE} = 10/81 = 0.123457$.

La fonctionnelle de corrélation GGA qui correspond à la limite du gaz uniforme s'écrit :

$$E_c^{GGA}[\rho] = \int_r \rho^2(r) \{ \epsilon_c[\rho(r)] + \beta t^2(sr) + \dots \} dr \quad (2.23)$$

où β est un coefficient et t est le gradient réduit de la densité (fixé par le vecteur d'onde écranté de Thomas-Fermi) et défini par :

$$t = \frac{|\nabla\rho|}{2K_{TF}\rho} \quad (2.24)$$

Et

$$K_{TF} = \sqrt{\frac{4K_F}{\pi}} \quad (2.25)$$

Une satisfaction exacte des études de Perdew *et al.* [24] donnerait $\beta = 0.0375$ mais une valeur de compromis satisfera d'autres contraintes, plus pertinentes pour les applications à l'état solide.

Ropo *et al.* [33] ont comparé les performances de la PBEsol avec celles de plusieurs approximations, telles que la PBE [18], la AM05 [34] et la LAG (pour *Local Airy Gas*) [35], pour 29 systèmes métalliques.

2.3.7 Le couplage spin-orbite

Souvent, une approche non relativiste est utilisée. Lorsque la vitesse des électrons est du même ordre de grandeur que celle de la lumière, des corrections relativistes sont nécessaires. Bien que les interactions dipolaires peuvent contribuer, la contribution la plus importante provient de l'interaction entre les moments de spin \mathbf{S} et les moments orbitaux \mathbf{L} . La troisième règle de Hund donne une description du couplage entre les deux moments. Les première et deuxième règles impliquent une maximisation des deux moments séparément. Alors que, selon la troisième règle, \mathbf{S} et \mathbf{L} se couplent pour former un moment cinétique total \mathbf{J} . Ou plus précisément : $J = |L - S|$ pour les couches moins qu'à moitié remplies et $J = |L + S|$ pour les couches plus qu'à moitié remplies.

Dans une description non relativiste utilisant l'équation de Schrödinger, le couplage spin-orbite n'est pas pris en compte. Mais ces interactions apparaissent dans la description relativiste du système donnée par l'équation de Dirac [36–38] :

$$\hat{H}^{sr} \psi + \frac{1}{2} \xi (\vec{\sigma} \cdot \vec{l}) \psi = E \psi \quad (2.26)$$

Où \hat{H}^{sr} est scalaire relativiste. Le second terme du premier membre de l'équation (2.26) décrit le couplage spin-orbite pour un potentiel sphérique symétrique, \vec{l} étant le moment cinétique orbital et ξ est le paramètre de couplage spin-orbite. Le couplage spin-orbite est particulièrement important pour les électrons de cœur des atomes lourds. Un calcul relativiste est donc nécessaire pour ces électrons de cœur. Pour les électrons de valence, le couplage spin-orbite est moins crucial et il suffit souvent de commencer par un calcul relativiste scalaire. Le couplage spin-orbite est ensuite ajouté dans une seconde étape variationnelle [39].

2.3.8 Les systèmes à spins polarisés

Pour des systèmes à spins polarisés (les systèmes magnétiques) où l'électron peut avoir deux états possibles (spin haut ou spin bas), la LDA doit être étendue à l'*approximation de la densité locale de spin* (LSDA, pour *Local Spin Density Approximation*), où l'énergie d'échange et de corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spins haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] \rho(r) d^3r \quad (2.27)$$

Avec :

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_{xc}^{homo}(\rho(r)) \quad (2.28)$$

ε_{xc}^{homo} étant est l'énergie d'échange et de corrélation par atome.

L'approximation LSDA peut également être formulée à partir de la densité totale et de la polarisation de spin :

$$\varepsilon_x^{LSDA}[\rho(r)] = -\frac{1}{2} C_x \rho^{\frac{1}{3}} [(1 + \zeta)^{\frac{4}{3}} + (1 - \zeta)^{\frac{4}{3}}] \quad (2.29)$$

Avec $\zeta = \frac{\rho \uparrow - \rho \downarrow}{\rho \uparrow + \rho \downarrow}$ représente la polarisation de spin (différence normalisée entre $\rho \uparrow$ et $\rho \downarrow$).

Dans le cas le plus fréquent des systèmes à couches fermées, le formalisme LSDA est identique à celui de la LDA, de sorte que l'on emploie très fréquemment le terme LSDA de façon générique pour désigner l'approximation de la densité locale d'un point de vue global.

Pour la GGA, et si on tient compte du spin, l'équation (2.17) s'écrit :

2.3.9 La résolution des équations de Kohn-Sham

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

$$\psi_i(r) = \sum C_{ij} \Phi_j(r) \quad (2.30)$$

où les $\Phi_j(r)$ sont les fonctions de base et les C_{ij} sont les coefficients du développement. La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de Kohn et Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait de manière itérative, en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent.

2.3.10 Le cycle auto-cohérent

La procédure débute par la définition d'une densité de départ correspondant à une géométrie des noyaux déterminée. Généralement, la densité initiale est construite à partir d'une superposition de densités atomiques :

$$\rho^{in} = \rho^{crystal} = \sum_{at} \rho^{at} \quad (2.31)$$

Le calcul du potentiel d'échange-corrélation, $V_{xc}(r)$, est typiquement réalisé sur une grille numérique dans l'espace réel et les résultats sont ensuite *fittés* ou exprimés sous une forme analytique appropriée. L'équation de Schrödinger mono-particule est alors résolue. Lorsque les éléments de la matrice hamiltonienne et de la matrice de recouvrement sont calculés, les valeurs propres et les vecteurs propres sont déterminés à partir de la diagonalisation de la matrice :

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \quad (2.32)$$

En suivant le *principe d'Aufbau*, les orbitales sont occupées et une nouvelle densité est déterminée :

$$\rho^{out}(\vec{r}) = \sum_{acc} |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.33)$$

Cette dernière étape met un terme au premier cycle (Fig. 2.1). A ce stade, des processus d'accélération de la convergence sont généralement utilisés pour générer une nouvelle densité à partir d'un mélange réalisé entre cette densité de sortie (ρ^{out}) et la densité d'entrée de ce cycle (ρ^{in}). Une des procédures les plus simples concernant ce mélange peut être formulée de la façon suivante :

$$\rho_{i+1}^{in} = (1 - \alpha)\rho_1^{in} + \alpha\rho_i^{out} \quad (2.34)$$

où α représente le paramètre de mélange et i correspond à la i^{me} itération. La nouvelle densité d'entrée définie à partir de cette étape, ρ_{i+1}^{in} , est alors introduite dans un nouveau cycle auto-cohérent. Ce processus est répété de façon itérative jusqu'à ce que le critère de convergence initialement fixé, e.g. la différence entre ρ^{out} et ρ^{in} , soit atteint. La précision d'un calcul est d'autant plus importante que le critère de convergence est faible. Lorsque la convergence est atteinte, l'énergie de l'état fondamental du système considéré est connue.

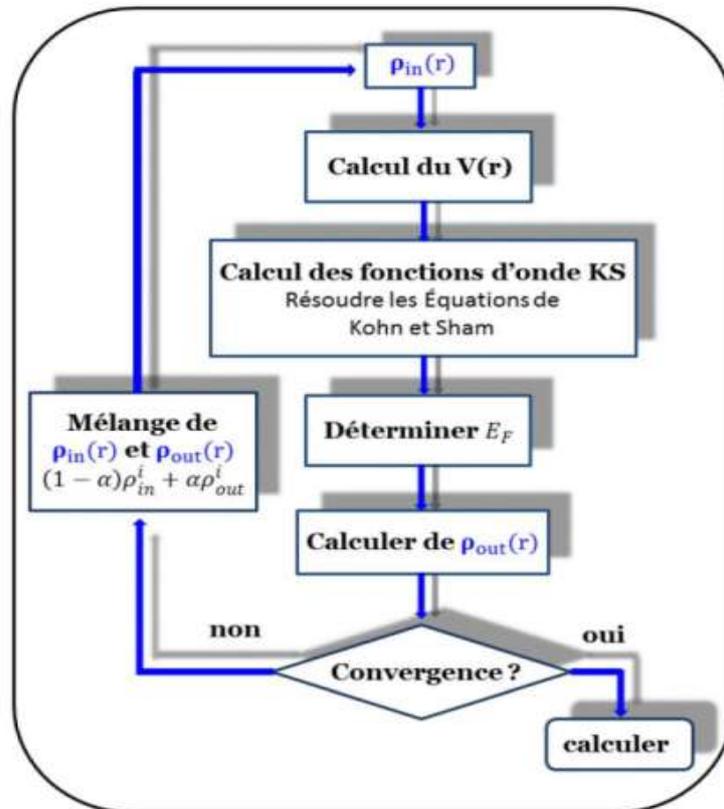


FIGURE 2.1 – Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Bibliographie

- [1] L.H. Thomas, *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **23**, 542 (1927).
- [2] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei* **6**, 602 (1927).
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [4] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [5] M. Born and J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **389**, 457 (1927).
- [6] D.R. Hartree, *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **24**, 89 (1928); **24**, 111 (1928)
- [7] V. Fock, *Z. Phys.* **61**, 126 (1930); **62**, 795 (1930).
- [8] E. Fermi, *Z. Phys.* **48**, 73 (1928).
- [9] R.G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1989.
- [10] D.M. Ceperley, *Phys. Rev. B* **18**, 3126 (1978).
- [11] D.M. Ceperley and B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [12] J.P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [13] S.H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [14] S. Kurth, J.P. Perdew, and P. Blaha, *Int. J. Quant. Chem.* **75**, 889 (1999).
- [15] C. Adamo, M. Ernzerhof, and G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **112**, 2643 (2000).
- [16] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- [17] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **48**, 4978 (1993).
- [18] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [19] B. Hammer, K.W. Jacobsen, and J.K. Norskov, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3971 (1993).
- [20] B. Hammer and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3487 (1995).
- [21] D.R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 660 (1996).
- [22] C.G. Morgan, P. Kratzer, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4886 (1999).
- [23] V. Ozolins and M. Korling, *Phys. Rev. B* **48**, 18304 (1993).
- [24] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406 (2008).
- [25] J.P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [26] Z. Wu and R.E. Cohen, *Phys. Rev. B* **73**, 235116 (2006).
- [27] E. Engel and S.H. Vosko, *Phys. Rev. B* **47**, 13164 (1993).

- [28] A.D. Becke, J. Chem. Phys. **84**, 4524 (1986).
- [29] C. Bowen, G. Sugiyama, and B.J. Alder, Phys. Rev. B **50**, 14838 (1994).
- [30] S. Moroni, D.M. Ceperley, and G. Senatore, Phys. Rev. Lett. **75**, 689 (1995).
- [31] E.H. Lieb and S. Oxford, Int. J. Quantum Chem. **19**, 427 (1981).
- [32] J.P. Perdew, L.A. Constantin, E. Sagvolden, and K. Burke, Phys. Rev. Lett. **97**, 223002 (2006).
- [33] M. Ropo, K. Kokko, and L. Vitos, Phys. Rev. B. **77**, 195445 (2008).
- [34] R. Armiento and A.E. Mattsson, Phys. Rev. B **72**, 085108 (2005).
- [35] L. Vitos, B. Johansson, J. Kollar, and H.L. Skriver, Phys. Rev. B **62**, 10046 (2000).
- [36] W. Jones and N.H. March, Theoretical Solid State Physics, N.J. Stone and H. Postma eds., Elsevier Science Publishers B.V., 1985.
- [37] V. Vanhoof, *Density functional theory studies for transition metals : small (Fe, Co)-clusters in fcc Ag, and the spin density wave in bcc Chromium*, PhD thesis, Katholieke Universiteit Leuven, 2006.
- [38] E. Sjöstedt, *Augmented Plane waves, Developments and Applications to Magnetism*, PhD thesis, Uppsala University, 2002.
- [39] D.D. Koelling and B.N. Harmon, J. Phys. C **10**, 3107 (1977).

Chapitre 3

La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW).

3.1 Introduction

Pour étudier les propriétés électroniques, optiques, thermiques et mécaniques des matériaux, diverses méthodes de calcul ont été élaborées. Ces méthodes sont classées en trois catégories :

- les méthodes *empiriques*. Elles utilisent les données expérimentales pour trouver les valeurs des paramètres à calculer. Elles peuvent être appliquées à des processus de formation des matériaux (écoulements, pulvérisation, cristallisation...);
- les méthodes *semi-empiriques*. Elles nécessitent les paramètres atomiques et des résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement ;
- les méthodes *ab initio* ou méthodes des *premiers principes*. Elles utilisent uniquement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes *ab initio* basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Parmi celles-ci, on peut citer trois groupes :

- les méthodes basées sur la *combinaison linéaire d'orbitales atomiques* (LCAO, pour *Linear Combination of Atomic Orbitals*) [1, 2], utilisables, par exemple, pour les bandes d des métaux de transition ;
- les méthodes dérivées des *ondes planes orthogonalisées* (OPW, pour *Orthogonalized Plane-Wave*) [2, 3], mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère sp des métaux simples ;

- les *méthodes cellulaires*, telles que la *méthode des ondes planes augmentées* (APW, pour *Augmented Plane-Wave*) [4] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [5, 6]. Ces méthodes sont applicables à une plus grande variété de matériaux.

La *méthode des ondes planes linéairement augmentées* (LAPW, pour *Linearized Augmented Plane Wave*) développée par Andersen [7] est une des méthodes les plus précises pour le calcul des propriétés des solides cristallins. Elle correspond à une amélioration de la méthode APW, élaborée par J.C. Slater [4, 8]. Dans cette méthode, lors de la construction d'une base appropriée pour la description du réseau cristallin, l'espace réel est partagé en différentes régions selon la forme prise par le potentiel. Dans chacune de ces régions, une base de fonctions d'onde optimale est choisie.

3.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

L'élaboration de la méthode APW est basée sur l'observation de Slater que :

- (i) à proximité des noyaux, le potentiel et les fonctions d'onde sont similaires à ceux d'un atome ; ils varient fortement mais selon une symétrie sphérique ;
- (ii) entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde sont plus *lisses*.

Par conséquent, l'espace peut être divisé en deux régions : des sphères dites *Muffin-Tin* (MT), de rayon R_α , englobant les atomes et une *région interstitielle* délimitant l'espace non occupé par les sphères (Fig. 3.1). Des bases appropriées sont utilisées pour ces deux régions :

- (i) des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères MT (région (I)) ;
- (ii) des ondes planes dans la région interstitielle (région (II)).

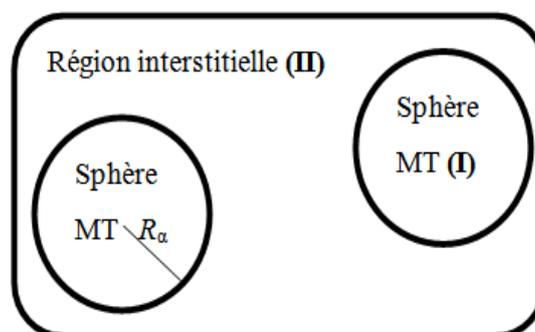


FIGURE 3.1 – Partition de l'espace selon la méthode APW.

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \phi_I(r) = \sum A_{lm} U_l(r, E_l) Y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \\ \phi_s(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & \text{pour } r > R_\alpha \end{cases} \quad (3.1)$$

Où Ω , $U_l(r)$, $Y_{lm}(r)$, A_{lm} , R_α , K , G , l et m représentent respectivement le volume de la maille unitaire de simulation, la fonction radiale, l'harmonique sphérique, les coefficients des ondes planes, les coefficients du développement en harmoniques sphériques, le rayon de la sphère muffin-tin, le vecteur de Bloch, un vecteur du réseau réciproque, le nombre quantique orbital et le nombre quantique magnétique. La base APW est une base dépendant de k , comme l'est la base d'ondes planes. La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r U_l(r) = 0 \quad (3.2)$$

où $V(r)$ représente le potentiel MT et E_l est l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par l'équation (3.2) sont orthogonales à tout état propre de cœur mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [7], comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r \cdot U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r \cdot U_2}{dr^2} \quad (3.3)$$

où U_1 et U_2 sont les solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement est construit en utilisant l'équation (3.3) et en l'intégrant par parties. Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant, tandis que les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre. Cette approximation est excellente pour les matériaux à structure cubique à faces centrées. Elle est de moins en moins bonne lorsque la symétrie du matériau diminue.

Pour assurer la continuité de la fonction $\Phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients $A_{l,m}$ doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existant dans la région interstitielle. Ainsi, après quelques calculs algébriques, ces coefficients sont exprimés comme suit :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l R_\alpha} \sum_G C_G J_l(|k+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(k+g) \quad (3.4)$$

où J_l sont les fonctions sphériques de Bessel [9] et R_α est le rayon de la sphère atomique, l'origine étant prise au centre de la sphère.

Les paramètres d'énergie E_l sont appelés *coefficients variationnels* de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par \mathbf{G} , deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères ; on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs). Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . Par conséquent, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice \mathbf{G} . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation ; il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW ainsi construite présente quelques difficultés :

1. Si E_l est pris comme un paramètre fixe au lieu d'être variationnel, la méthode APW se résumera simplement à utiliser les fonctions APW comme base. Ceci implique la résolution de l'équation séculaire $(H - \varepsilon S) = 0$. où H est la matrice hamiltonienne et S est la matrice de recouvrement. Mais les fonctions APWs ne sont pas orthogonales et ceci entraîne un terme de recouvrement non trivial, S . De plus, les fonctions APWs ne sont solutions de l'équation de Schrödinger à l'intérieur des sphères qu'à l'énergie E_l . Ceci entraîne un manque de liberté variationnelle qui implique l'impossibilité d'obtenir des énergies à un point fixe k à partir d'une seule diagonalisation ;
2. $E_l(r)$ apparaît dans le dénominateur du coefficient A_{lm} . Cependant, il y a des valeurs du paramètre de l'énergie E_l pour lesquelles $E_l(r)$ s'annule à la limite de la sphère, causant ainsi un 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. Arman [10] et par O.K. Andersen [7]. 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.

3.3 La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW)

Comme la plupart des méthodes de calcul des structures de bandes, la méthode LAPW est une procédure destinée à résoudre les équations de Kohn-Sham, pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons d'un cristal donné. Ceci est effectué en introduisant des bases qui sont spécialement adaptées au problème. Cette adaptation est réalisée, en divisant la maille unité (Fig. 3.1) en sphères atomiques sans recouvrement, centrées sur les sites atomiques. Pour la construction des fonctions de base, l'approximation MT est utilisée : le potentiel est supposé avoir une symétrie sphérique à l'intérieur des sphères (région (I)) et être constant à l'extérieur (région (II)).

3.3.1 Principe de la méthode LAPW

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

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (3.5)$$

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base LAPWs :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & \text{pour } r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \end{cases} \quad (3.6)$$

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

$$U_l(r, E) = U_l(r, E_l) + (E - E_l)\dot{U}_l(r, E) + O((E - E_l)^2) \quad (3.7)$$

$O((E - E_t)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique. Avec cette procédure, la précision est moins bonne qu'avec la méthode APW. Les erreurs introduites dans les calculs de la fonction d'onde et de l'énergie sont de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^2$ et $(\varepsilon - E_l)^4$, respectivement.

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

3.3.2 Rôle des énergies de linéarisation E_l

Avant de détailler la méthode LAPW, il est important de parler du rôle de la linéarisation des énergies E_l . La méthode LAPW découle de la méthode APW et s'y réduit lorsque E_l est égale à l'énergie de bande ε . Comme nous l'avons vu précédemment, les erreurs commises sur la fonction d'onde et sur l'énergie sont de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^2$ et $(\varepsilon - E_l)^4$, respectivement. Il semble donc 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 . On peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et on sélectionne le paramètre 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 dans plusieurs éléments chimiques d'états de cœur étendus, appelés états de *semi-cœur*, particulièrement dans les métaux alcalins, les terres rares, les premiers métaux de transition et les actinides.

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

Le cas le plus critique est quand il y a un recouvrement entre les bases LAPWs et les états de cœur, ce qui introduit de faux états de cœur dans le spectre de l'énergie E_l . Ces états constituent des bandes étroites dites bandes *fantômes*. Ces dernières sont

facilement identifiables, elles ont une très faible dispersion et sont hautement localisées dans les sphères. Elles ont le caractère l des états de cœur. Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut prendre le paramètre d'énergie E_l égal à l'énergie de l'état de cœur. Néanmoins, les bandes fantômes empêchent les calculs d'aboutir sans une modification de E_l . La solution idéale pour les éliminer est d'utiliser un développement d'orbitales locales qui permet un traitement précis des états de cœur et des états de valence dans une seule fenêtre d'énergie, en ajoutant plus de liberté variationnelle pour un l donné.

3.3.3 Construction des fonctions radiales

Rappelons que les fonctions de base de la méthode LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle et des fonctions radiales à l'intérieur des sphères avec la condition que les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ soient continues à la limite de la sphère. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode LAPW revient à déterminer :

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

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du Cutoff du moment angulaire l_{max} et pour la représentation du *cutoff* G_{max} des ondes planes dans la sphère de MT pour un rayon R_α . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cutoff, tels que $R_\alpha G_{max} = l_{max}$, ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FP-LAPW est assurée pour $R_\alpha G_{max}$ entre 7 et 9.

3.3.4 Fonctions radiales non relativistes

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales $U_l(r)$ sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et pour une énergie de linéarisation E_l .

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] rU_l(r) = 0 \quad (3.8)$$

où $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT pour $l = 0$, la condition aux limites $rU_l(0) = 0$ ayant été imposée. En prenant la dérivée et en respectant le caractère linéaire de l'énergie, on obtient :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (3.9)$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (3.10)$$

où U_l est une solution homogène de l'équation inhomogène de la forme :

$$h_l \dot{U}_l - E \dot{U}_l = U_l \quad (3.11)$$

En utilisant la condition de normalisation, il apparaît immédiatement que la fonction U_l et sa dérivée sont orthogonales :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) = 0 \quad (3.12)$$

La fonction \dot{U}_l est normalisée :

$$N_l \equiv \int_0^{R_\alpha} r^2 \dot{U}_l^2(r) dr \quad (3.13)$$

Cette condition de normalisation peut être remplacée par l'équation suivante :

$$R_\alpha^2 [U_l'(R_\alpha) \dot{U}_l(R_\alpha) - U_l(R_\alpha) \dot{U}_l'(R_\alpha)] = 1 \quad (3.14)$$

Avec

$$U_l'(r, E) \equiv \frac{\partial U_l(r, E)}{\partial r} \quad \text{et} \quad \dot{U}_l(r, E) \equiv \frac{\partial U_l(r, E)}{\partial E} \quad (3.15)$$

L'équation (3.14) sert à déterminer numériquement les fonctions U_l et \dot{U}_l . Avec cette normalisation, on peut développer U_l sous la forme :

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}_l(E) + \dots \quad (3.16)$$

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

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

Les deux premières options sont les plus utilisées et seront exposées par la suite. La dernière n'est pas disponible dans tous les programmes et est rarement appliquée [11].

3.3.5 Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}

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

$$\Phi(k_n) = \Omega^{\frac{1}{2}} e^{ik_n r} \quad (3.17)$$

où Ω est le volume de la maille unitaire et $k_n \equiv k + k_n$, k étant le vecteur d'onde et K_n un vecteur du réseau réciproque. Les fonctions $\Phi(k_n)$ s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques dans les sphères MT :

$$\Phi(k_n) = \sum [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} U_l(E_l)] Y_{lm}(r) \quad (3.18)$$

Dans cette équation, à l'opposé du formalisme de la méthode APW standard, dans laquelle l'énergie E_l est constante, la méthode LAPW permet de choisir des valeurs différentes du paramètre E_l suivant la valeur du moment cinétique. La condition aux limites à la surface de la sphère MT permet d'utiliser un développement en *ondes planes de Rayleigh* :

$$\Phi(k_n, R_\alpha) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \sum_{lm} i^l j_l(k_n, R_\alpha) Y_{lm}^*(k_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (3.19)$$

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

$$A_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-\frac{1}{2}} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad (3.20)$$

Avec

$$a_l(k_n) = \frac{\dot{U}_l(d/dr) j_l(k_n R_\alpha) - (d\dot{U}_l/dr) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_l/dr) \dot{U}_l - U_l (d\dot{U}_l/dr)]} \quad (3.21)$$

et

$$B_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-\frac{1}{2}} i^l Y_{lm}(k_n) b_l(k_n) \quad (3.22)$$

avec

$$b_l(k_n) = \frac{(dU_l/dr) j_l(k_n R_\alpha) - U_l (d/dr) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_l/dr) \dot{U}_l - U_l (d\dot{U}_l/dr)]} \quad (3.23)$$

Compte tenu de l'équation 3.14, les équations (3.20 à 3.23) deviennent :

$$A_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-\frac{1}{2}} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad (3.24)$$

$$a_l(k_n) = \dot{U}_l j_l'(n) - \dot{U}_l' j_l(n) \quad (3.25)$$

$$B_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-\frac{1}{2}} i^l Y_{lm}(k_n) b_l(k_n) \quad (3.26)$$

$$b_l(k_n) = U_l' j_l(n) - U_l j_l'(n) \quad (3.27)$$

où $j_l(k_n, R\alpha)$ est remplacé par $j_l(n)$.

Contrairement au formalisme de la méthode APW standard, où l'énergie E_l est constante, la méthode LAPW a permis de choisir des valeurs du paramètre E_l différentes suivant la valeur du moment angulaire ; elle a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaît dans la méthode APW.

3.3.6 Détermination des potentiels

Le potentiel utilisé dans les équations de Kohn et Sham comprend le terme d'échange et de corrélation et le terme coulombien, $V_C(r)$. Le terme coulombien est la somme du potentiel de Hartree, $V_H(r)$, et du potentiel nucléaire. $V_C(r)$ est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge (électronique et nucléaire) :

$$\nabla^2 V_C(r) = 4\pi\rho(r) \quad (3.28)$$

La méthode de résolution dite de la « *pseudo-charge* » due à Hamann [12] et Weinert [13], est basée sur deux observations :

- (i) La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle et beaucoup plus rapidement dans les sphères.
- (ii) Le potentiel Coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multipole de la charge à l'intérieur de la sphère.

3.4 Amélioration de la méthode LAPW

3.4.1 La méthode LAPW avec les orbitales locales (LAPW + LO)

Les états de valence sont situés à l'extérieur de la sphère MT et participent à la liaison chimique. Les états de cœur sont complètement enfermés à l'intérieur de la sphère MT. Ils ne participent pas directement à la liaison chimique. A cause des hybridations électroniques, les états intermédiaires entre les états de valence et les états de cœur - états dits de *semi-cœur* - participent à la liaison mais avec une faible contribution.

La méthode LAPW donne généralement des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [7]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces

énergies au voisinage des centres des bandes. Afin d'améliorer la linéarisation et rendre possible le traitement des états de valence et ceux de semi-cœur dans une seule fenêtre d'énergie, des orbitales dites *locales*(LO) sont ajoutées dans la base LAPW [14]. Elles se composent d'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 deux fonctions. Une LO est définie par :

$$\phi_{lm}^{LO}(r) = \begin{cases} [A_{lm}^{LO}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}^{LO}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}^{LO}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \\ 0 & \text{pour } r > R_\alpha \end{cases} \quad (3.29)$$

où C_{lm}^{LO} sont des coefficients possédant la même nature que les coefficients A_{lm}^{LO} et B_{lm}^{LO} .

Une LO est définie, pour un atome donné, pour chaque l et m . Elle est dite locale car elle est nulle partout sauf dans la sphère MT à laquelle elle se rapporte. Ces LO sont ajoutées à la base LAPW. L'addition des LO augmente la taille de la base LAPW.

3.4.2 La méthode APW+lo

Le problème de la méthode APW est la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO, au prix d'un plus grand ensemble de fonctions de base. Une approche alternative, dite méthode APW+lo, a été proposée par Sjösted *et al.* [15]. Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base est indépendant en énergie et a toujours la même taille que celui de la méthode APW. Dans ce sens, la méthode APW+lo combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO.

L'ensemble des fonctions de base APW+lo contient deux types de fonctions d'onde. Les premières sont des ondes planes augmentées, avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r, E_l) Y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & \text{pour } r > R_\alpha \end{cases} \quad (3.30)$$

Les fonctions du deuxième type sont des orbitales locales, différentes de celles de la méthode LAPW+LO et sont définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm}^{lo} U_l(r, E_l) + B_{lm}^{lo} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \\ 0 & \text{pour } r > R_\alpha \end{cases} \quad (3.31)$$

Une base mixte LAPW et APW + lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales

qui convergent plus lentement avec des ondes planes (comme les états $3d$ des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [16].

3.5 Le code Wien2k

La méthode LAPW a été implémentée dans le code Wien2k (Fig. 3.2), un ensemble de programmes élaborés par Blaha *et al.* [17]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [18], les minéraux [19], les surfaces des métaux de transition [20], les oxydes non ferromagnétiques [21], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [22].

Il existe plusieurs versions du code WIEN dont la version WIEN97 [23], qui a été par la suite améliorée pour donner la version WIEN2k [24]. L'organigramme du code WIEN2k est représenté schématiquement dans la figure 3.2. Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN2k peuvent être exécutés en utilisant une architecture soit séquentielle soit parallèle.

Dans le code Wien2k, il y a deux importantes étapes de calcul :

- l'initialisation ;
- le calcul auto-cohérent de la densité électronique.

3.5.1 L'initialisation

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ et le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de sous-programmes :

NN : il permet de vérifier les distances entre plus proches voisins et les positions équivalentes (non recouvrement des sphères) et de déterminer les rayons atomiques des sphères MT. Le fichier de sortie de ce sous-programme est appelé *case.outputnn* ;

SGROUP : il détermine le groupe spatial de la structure qui est définie dans le fichier *case.struct* ;

LSTART : il permet de générer les densités atomiques. Il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bandes ;

SYMMETRY : il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels ;

KGEN : il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin ;

DSTART : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

3.5.2 Le calcul auto-cohérent

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous-programmes utilisés sont :

LAPW0 : il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.

LAPW1 : il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : il calcule les états du cœur et les densités.

MIXER : il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

3.5.3 Détermination des propriétés

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, il est possible de calculer différentes propriétés du matériau étudié, telles que la densité d'états totale, les densités d'états partielles, la structure de bandes électroniques, les constantes élastiques et les propriétés optiques.

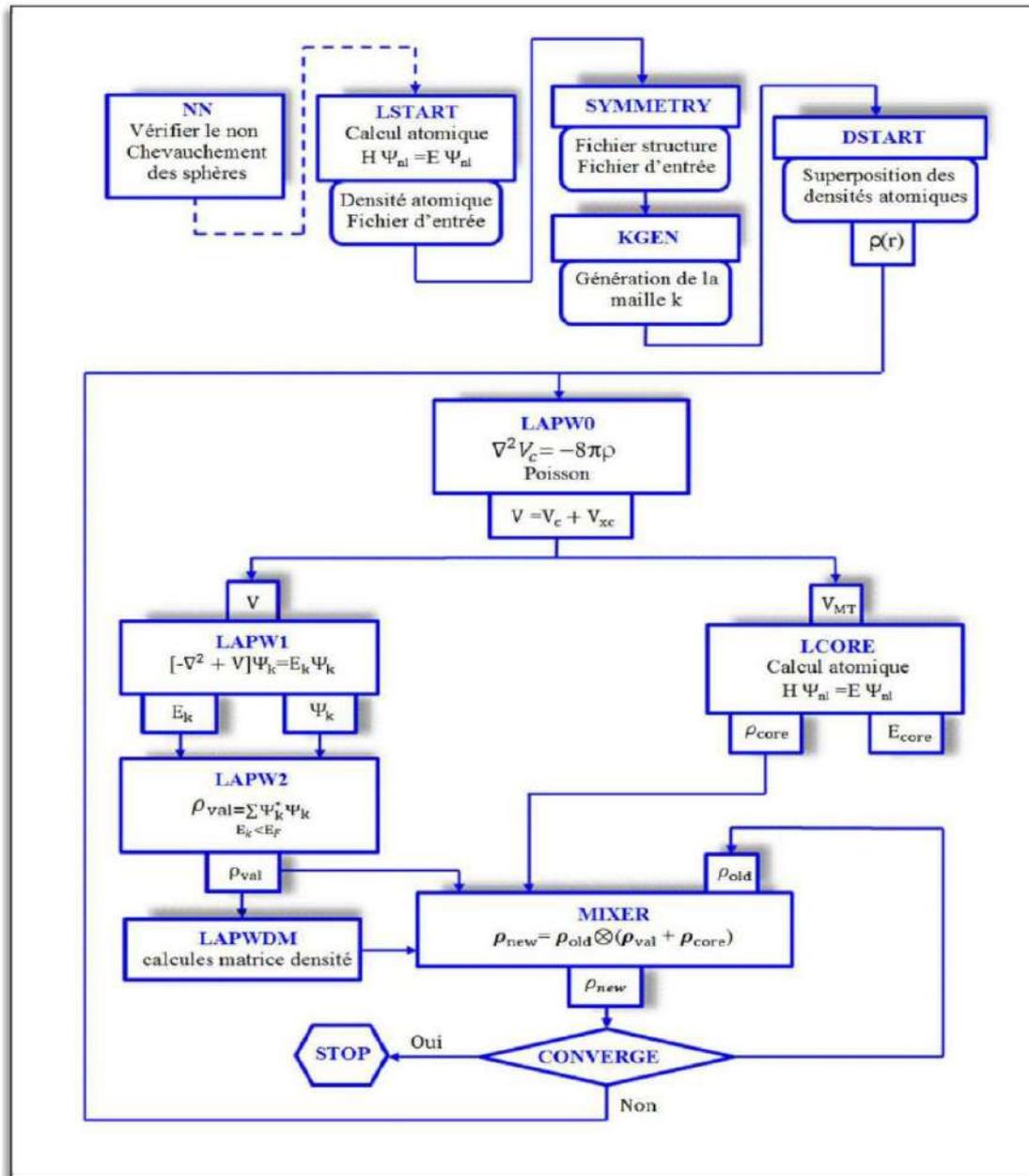


FIGURE 3.2 – L’organigramme de la méthode LAPW (code WIEN2K).

Bibliographie

- [1] F. Bloch, Z. Phys. **52**, 555 (1928).
- [2] J.C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids, V2, Ch. 8, 1965.
- [3] C. Herring, Phys. Rev. **57**, 1169 (1940).
- [4] J.C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [5] J. Korryng, Physica **13**, 392 (1947).
- [6] F.S. Ham and B. Segall, Phys. Rev. **124**, 1786 (1961).
- [7] O.K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [8] J.C. Slater, Adv. Quantum Chem. **1**, 35 (1964).
- [9] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods : a step-by-step introduction, 2002-2013 (2nd edition), ISBN 978-90-807215-1-7 (freely available at http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks).
- [10] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F **5**, 2041 (1975).
- [11] S. Goedecker, Phys. Rev. B **47**, 9881 (1993).
- [12] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **42**, 662 (1979).
- [13] M. Weinert, J. Math. Phys. **22**, 2433 (1981).
- [14] D.J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B **43**, 1441 (1991).
- [15] E. Sjösted, L. Nordström, and D.J. Singh, Solid State Commun. **114**, 15 (2000).
- [16] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted, and L. Nordström, Phys. Rev. B. **64**, 195134 (2001).
- [17] P. Blaha, K. Schwarz, and R. Augustyn, WIEN93, Technical University, Vienna, 1993.
- [18] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B **42**, 2051 (1990).
- [19] B. Winkler, P. Blaha, and K. Schwarz, Am. Mineral. **81**, 545 (1996).
- [20] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **74**, 1387 (1995).
- [21] X.G. Wang, W. Weiss, Sh.K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **81**, 1038 (1998).
- [22] P. Dufek, P. Blaha, and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. **75**, 3545 (1995).
- [23] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97 : *full potential linearized augmented plane wave package for calculating crystal properties; release 97.8 (April 1999)*, Techn. Universität Wien, Austria, 1999.

- [24] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz,
Wien2k. An augmented planewave + local orbitals program for calculating crystal properties,
Techn. Universität Wien, Austria, 2001.

Chapitre 4

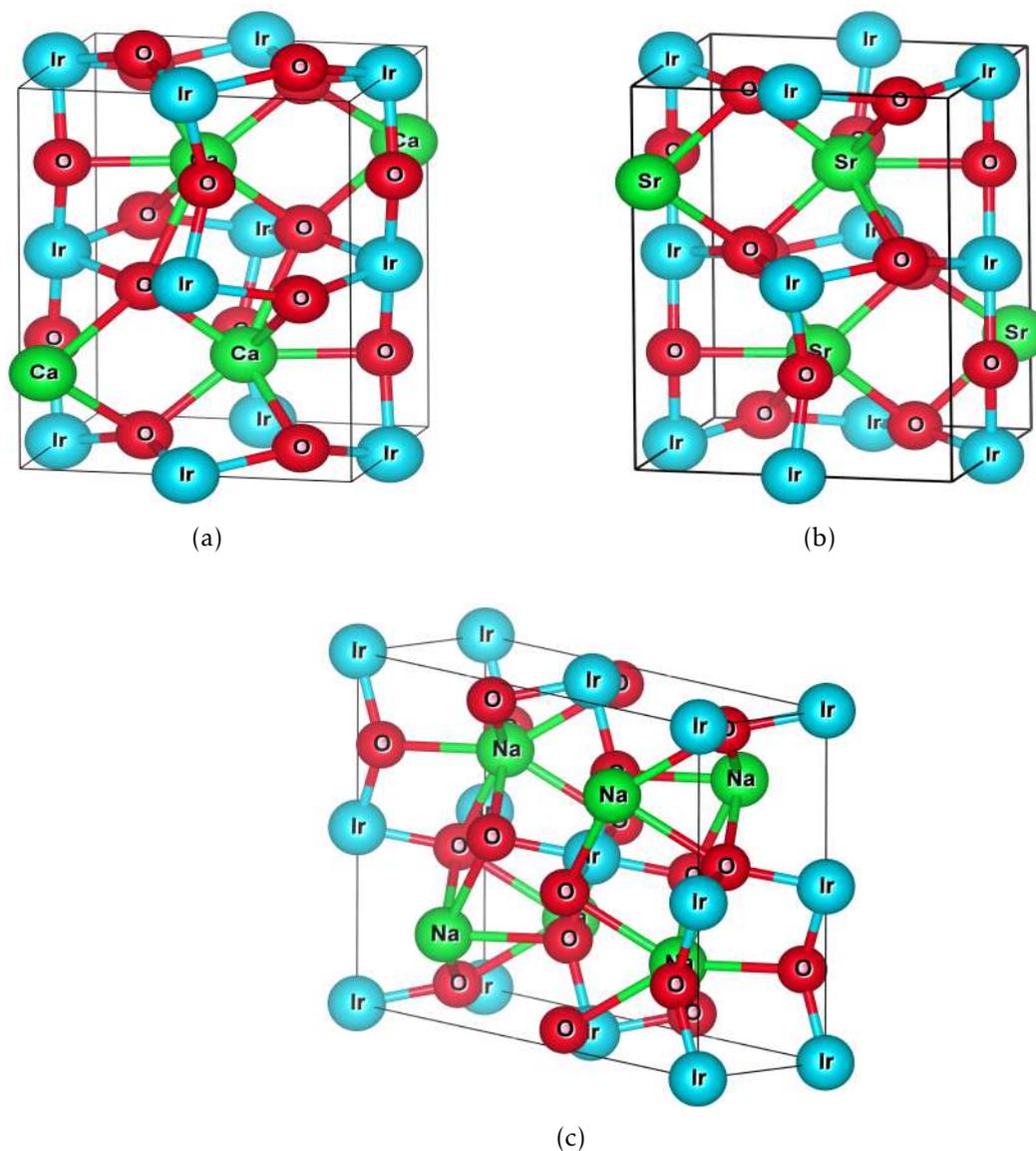
Résultats et discussion

4.1 Introduction

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques, électroniques, thermoélectriques et thermodynamiques de CaIrO_3 , SrIrO_3 et NaIrO_3 . Ces matériaux appartiennent à la famille des pérovskites de formule générale ABO_3 . Dans les conditions normales de pression et de température, leur structure cristalline est orthorhombique, de groupe d'espace $Pnma$ (#62), noté parfois $Pbnm$, pour CaIrO_3 (Pv- CaIrO_3) [1, 2] et SrIrO_3 (Pv- SrIrO_3) [3, 4] et de groupe d'espace $Cmcm$ (#63) pour NaIrO_3 (pPv- NaIrO_3) [5] (Fig. 4.1). Chaque composé possède quatre atomes indépendants et a une maille unitaire de 20 atomes. Chaque atome d'iridium est au centre d'un octaèdre formé par six atomes d'oxygène. Les positions atomiques dans Pv- CaIrO_3 , Pv- SrIrO_3 et pPv- NaIrO_3 sont données dans les tableaux 4.1, 4.2 et 4.3, respectivement.

Pv – CaIrO_3										
Atomes Sites		Positions atomiques								
		Présent travail						Expérience [2]		
		GGA-PBEsol			GGA-PBEsol+SOC					
		x	y	z	x	y	z	x	y	z
Ca	$4c$	0.9797	0.0647	0.25	0.9796	0.0654	0.25	0.9860	0.0596	0.25
Ir	$4b$	0.5	0	0	0.5	0	0	0.5	0	0
O1	$4c$	0.1097	0.4564	0.25	0.1107	0.4584	0.25	0.1049	0.4711	0.25
O2	$8d$	0.6894	0.3040	0.0536	0.6899	0.3033	0.0544	0.6926	0.3049	0.0560

TABLE 4.1 – Positions atomiques dans Pv- CaIrO_3 .


 FIGURE 4.1 – Structure cristalline. (a) Pv CaIrO_3 ; (b) Pv SrIrO_3 ; (c) pPv NaIrO_3 .

		Pv – SrIrO_3								
Atomes	Sites	Positions atomiques								
		Présent travail						Expérience [4]		
		GGA-PBEsol			GGA-PBEsol+SOC					
		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Sr	<i>4c</i>	0.4908	0.4566	0.25	0.4896	0.4534	0.25	0.5085	0.4901	0.25
Ir	<i>4b</i>	0.5	0	0	0.5	0	0	0.5	0	0
O1	<i>4c</i>	0.5789	0.0228	0.25	0.5809	0.0198	0.25	0.506	0.073	0.25
O2	<i>8d</i>	0.2949	0.7063	0.0402	0.2948	0.7065	0.04	0.292	0.714	0.044

 TABLE 4.2 – Positions atomiques dans Pv- SrIrO_3 .

pPv – NaIrO ₃										
Atomes Sites		Positions atomiques								
		Présent travail						Expérience [5]		
		GGA-PBEsol			GGA-PBEsol+SOC					
		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Na	4c	0	0.2542	0.25	0	0.2544	0.25	0	0.2507	0.25
Ir	4b	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O1	4c	0.5	0.4315	0.25	0.5	0.4292	0.25	0.5	0.4377	0.25
O2	8d	0.5	0.1082	0.0549	0.5	0.1094	0.0569	0.5	0.1016	0.0568

 TABLE 4.3 – Positions atomiques dans pPv-NaIrO₃.

4.2 Détails de calcul

Nos calculs ont été effectués en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet (FP-LAPW), basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et incorporée dans le code WIEN2k [6]. Cette méthode *ab initio* est une des plus efficaces pour la prédiction des propriétés des matériaux [7]. Le potentiel d'échange-corrélation a été calculé en utilisant l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof, dans sa version révisée en 2008 (GGA-PBEsol) [8]. En conjonction avec la fonctionnelle GGA-PBEsol, l'effet coopératif de la correction du couplage spin-orbite (SOC, pour *spin-orbit coupling*) est également introduit.

Il est important de noter que dans tous les calculs *ab initio*, le choix de certains paramètres est crucial pour l'obtention de résultats fiables. Dans la méthode FP-LAPW, les paramètres les plus importants devant être optimisés pour décrire parfaitement les systèmes étudiés sont : les rayons des sphères muffin-tin (R_{MT}), le paramètre de coupure $R_{MT}K_{max}$ et le nombre de points k dans la zone de Brillouin réduite. Pour déterminer les "bonnes valeurs" de ces paramètres, nous avons procédé à des tests de convergence, en utilisant l'approximation GGA-PBEsol et les paramètres structuraux expérimentaux des composés étudiés. Le but des tests de convergence est d'obtenir des paramètres de calcul les plus précis possibles et de minimiser le temps de calcul.

Les paramètres de réseau expérimentaux [2, 4, 5] utilisés dans les calculs d'optimisation sont reportés dans le tableau 4.4. Nous donnons dans les tableaux 4.1, 4.2 et 4.3 nos valeurs calculées des positions atomiques dans Pv-CaIrO₃, Pv-SrIrO₃ et pPv-NaIrO₃, respectivement, ainsi que des résultats expérimentaux disponibles dans la littérature [2, 4, 5]. Les paramètres optimisés utilisés dans nos calculs sont reportés dans le tableau 4.5.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	b/a	c/a	V (Å ³)	B (GPa)	B'
Pv – CaIrO₃								
GGA-PBEsol	5.290	5.606	7.638	1.06	1.44	226.48	214.63	4.98
GGA-PBEsol + SOC	5.316	5.613	7.655	1.06	1.44	228.41	208.78	4.86
Expérience [2]	5.351	5.593	7.677	1.05	1.43	229.73	—	—
Pv – SrIrO₃								
GGA-PBEsol	5.525	5.618	7.845	1.02	1.42	243.50	198.97	5.05
GGA-PBEsol + SOC	5.546	5.637	7.870	1.02	1.42	246.06	193.49	5.01
Expérience [4]	5.562	5.591	7.882	1.01	1.42	245.09	—	—
pPv – NaIrO₃								
GGA-PBEsol	3.080	10.686	7.174	3.47	2.33	236.07	193.32	4.90
GGA-PBEsol + SOC	3.076	10.786	7.211	3.51	2.34	239.20	186.05	4.85
Expérience [5]	3.040	10.358	7.177	3.41	2.36	225.95	—	—

TABLE 4.4 – Paramètres de réseau (a , b , c , b/a , c/a , V), module de compressibilité (B) et dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité (B'), à $P = 0$ et $T = 0$.

	R_{MT} (u.a.)			$R_{MT}K_{max}$	Nombre de points spéciaux K	G_{max}
	Ca, Sr, Na	Ir	O			
Pv-CaIrO ₃	2.0	2.1	1.5	8	35	12
Pv-SrIrO ₃	2.0	2.1	1.5	8	35	12
pPv-NaIrO ₃	2.0	2.1	1.5	8	35	14

TABLE 4.5 – Paramètres optimisés utilisés dans les calculs.

Nous avons considéré les configurations électroniques suivantes pour traiter les états de valence : Ca : [Ar] $4s^2$; Sr : [Kr] $5s^2$; Na : [Ne] $3s^1$; Ir : [Xe] $6s^2 4f^{14} 5d^7$; O : [He] $2s^2 2p^4$. L'énergie de séparation entre les états de cœur et les états de valence est prise égale à -6.0 Ry. Le critère de convergence pour le calcul de l'énergie totale est fixé à 10^{-4} Ry. Les potentiels auto-cohérents ont été calculés en utilisant une grille de points k $9 \times 9 \times 6$ dans la zone de Brillouin. Les fonctions d'onde dans la région interstitielle ont été développées en ondes planes en prenant $R_{MT}K_{max} = 8$, où R_{MT} est le plus petit rayon des sphères muffin-tin et K_{max} est le maximum du vecteur d'onde K . Les coefficients de Fourier de la densité de charge ont été développés jusqu'à $G_{max} = 12$ (u.a.)⁻¹ pour CaIrO₃ et SrIrO₃ et $G_{max} = 14$ (u.a.)⁻¹ pour NaIrO₃. Pour les propriétés thermoélectriques, nous avons utilisé un maillage très dense de points k ($30 \times 30 \times 21$) dans la zone irréductible de Brillouin.

4.2.1 Optimisation du nombre de points k

Pour déterminer le nombre de points k requis, nous avons effectué des calculs de minimisation de l'énergie en fixant $R_{MT}K_{max} = 7$ et en variant le nombre de points k . Dans la figure 4.2, nous avons tracé les courbes de variation de l'énergie en fonction du nombre de points k utilisés dans la zone de Brillouin irréductible. Ces courbes montrent que la convergence est atteinte à partir de 600 points k . Cette valeur correspond à un maillage $9 \times 9 \times 6$ dans la zone de Brillouin et à un nombre de points k spéciaux égal à 35.

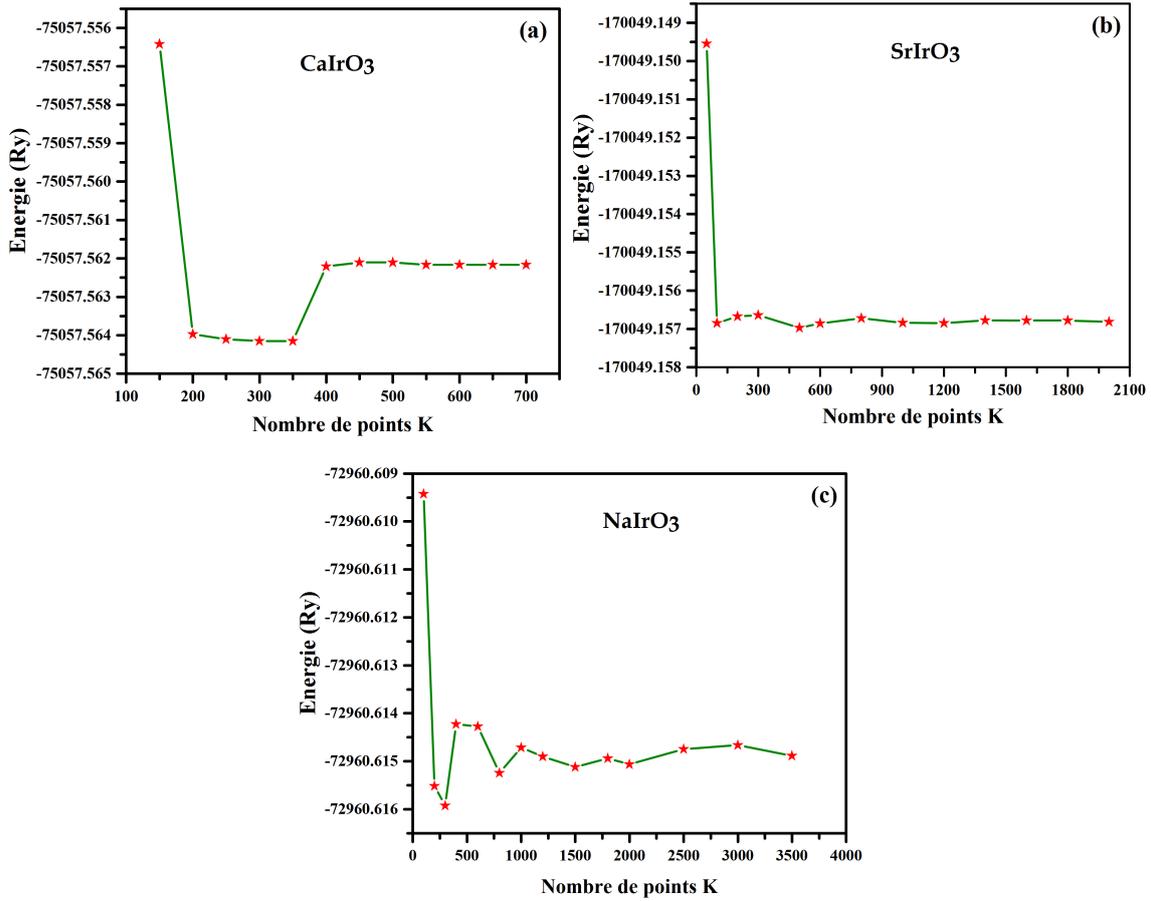


FIGURE 4.2 – Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points k . (a) Pv-CaIrO₃; (b) Pv-SrIrO₃; (c) pPv-NaIrO₃.

4.2.2 Optimisation du paramètre de coupure $R_{MT}K_{max}$

Dans un second temps, nous avons effectué des calculs de minimisation de l'énergie en fixant le nombre de points k à 600 et en variant $R_{MT}K_{max}$ de 5 à 9 avec un pas de 0.5. Dans la figure 4.3, nous avons tracé les courbes de variation de l'énergie en fonction de $R_{MT}K_{max}$. Nous trouvons que la valeur optimale du produit $R_{MT}K_{max}$ est égale à 8.

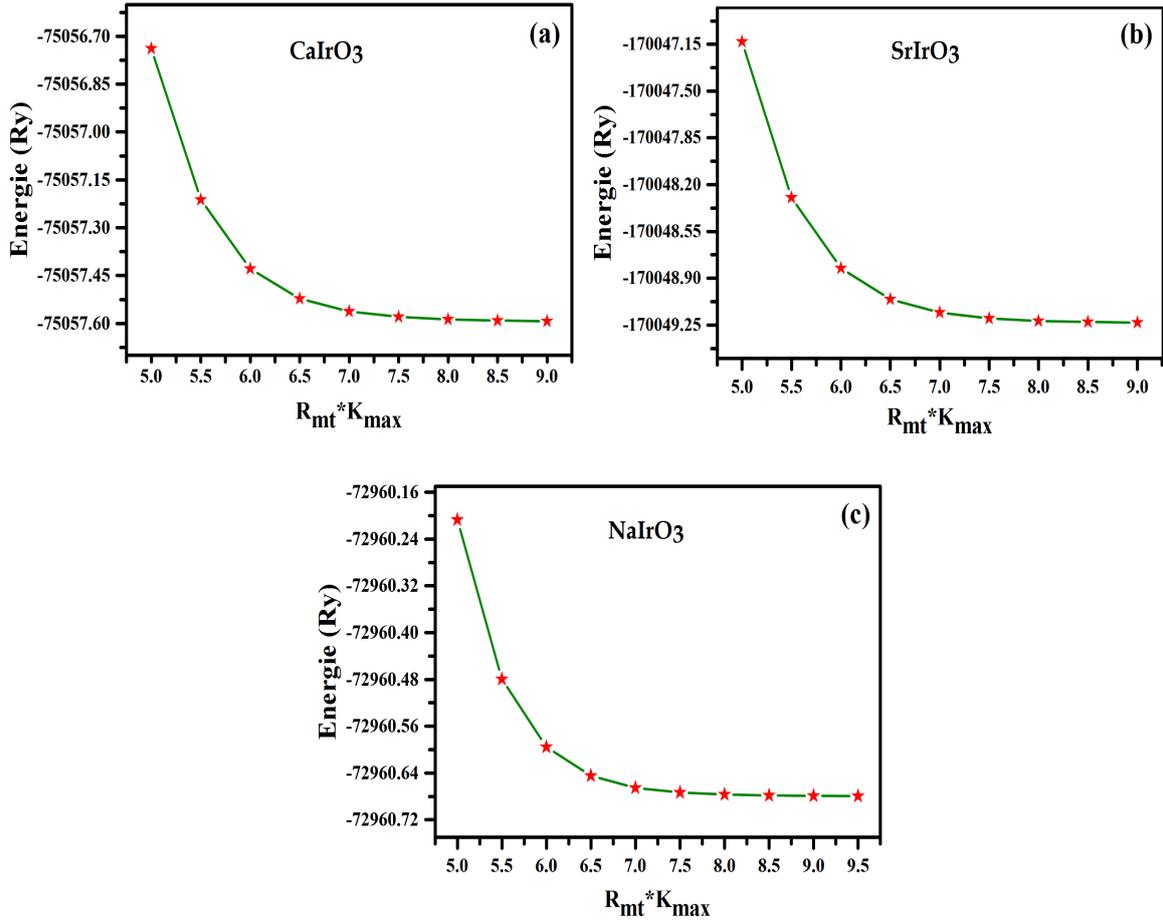


FIGURE 4.3 – Variation de l'énergie totale en fonction de $R_{MT}K_{max}$. (a) Pv-CaIrO₃; (b) Pv-SrIrO₃; (c) pPv-NaIrO₃.

4.3 Propriétés structurales

Le calcul des propriétés structurales telles que les paramètres de réseau à l'équilibre (a , b , c), le module de compressibilité (B) et sa dérivée par rapport à la pression (B') est effectué en ajustant la variation de l'énergie totale en fonction du volume avec le *fit* de l'équation d'état (EOS) de Birch-Murnaghan [9, 10], en utilisant l'approximation GGA-PBEsol. L'équation d'état de Birch-Murnaghan est donnée par l'expression suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (4.1)$$

En raison de la présence d'un élément lourd (Ir) dans les composés étudiés, nous avons ajouté la correction SOC à l'approximation GGA-PBEsol pour améliorer les résultats de nos calculs. La figure 4.4 (resp. 4.5) montre les variations de l'énergie totale de Pv-SrIrO₃, pris comme représentant, en fonction du volume, de b/a et de c/a et obtenues avec l'approximation GGA-PBEsol (resp. GGA-PBEsol + SOC).

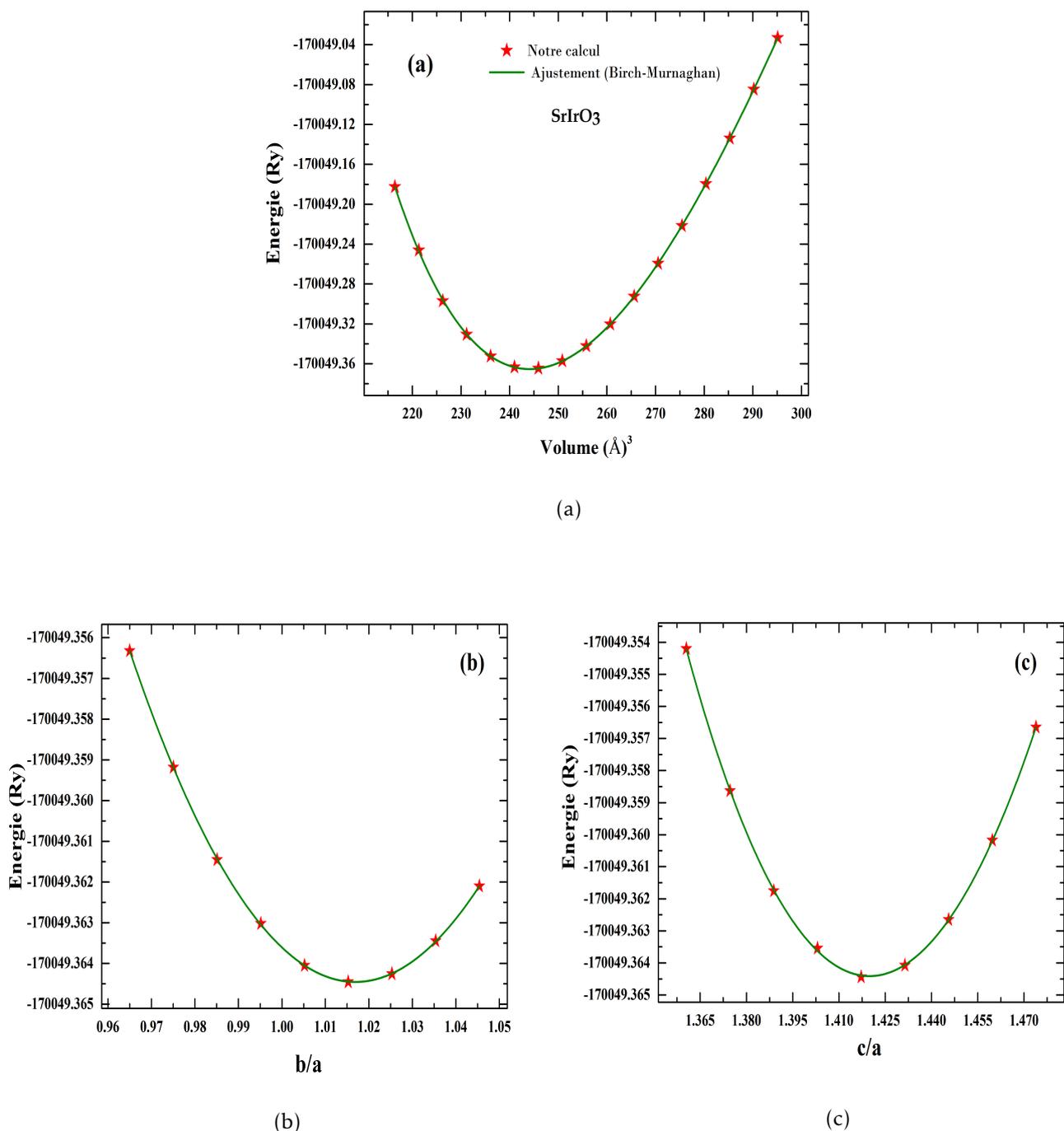


FIGURE 4.4 – Variation de l'énergie totale de Pv-SrIrO₃, calculée avec la GGA-PBEsol, en fonction : (a) du volume ; (b) de b/a ; (c) de c/a .

Nous avons reporté dans le tableau 4.4 les valeurs des paramètres structuraux obtenues en utilisant l'approximation GGA-PBEsol, sans et avec SOC. Nous avons également reporté dans le tableau 4.4 les valeurs expérimentales disponibles dans la littérature [2, 4, 5]. Nous remarquons que nos valeurs calculées des paramètres de réseau, sans ou avec SOC, sont en excellent accord avec les données expérimentales.

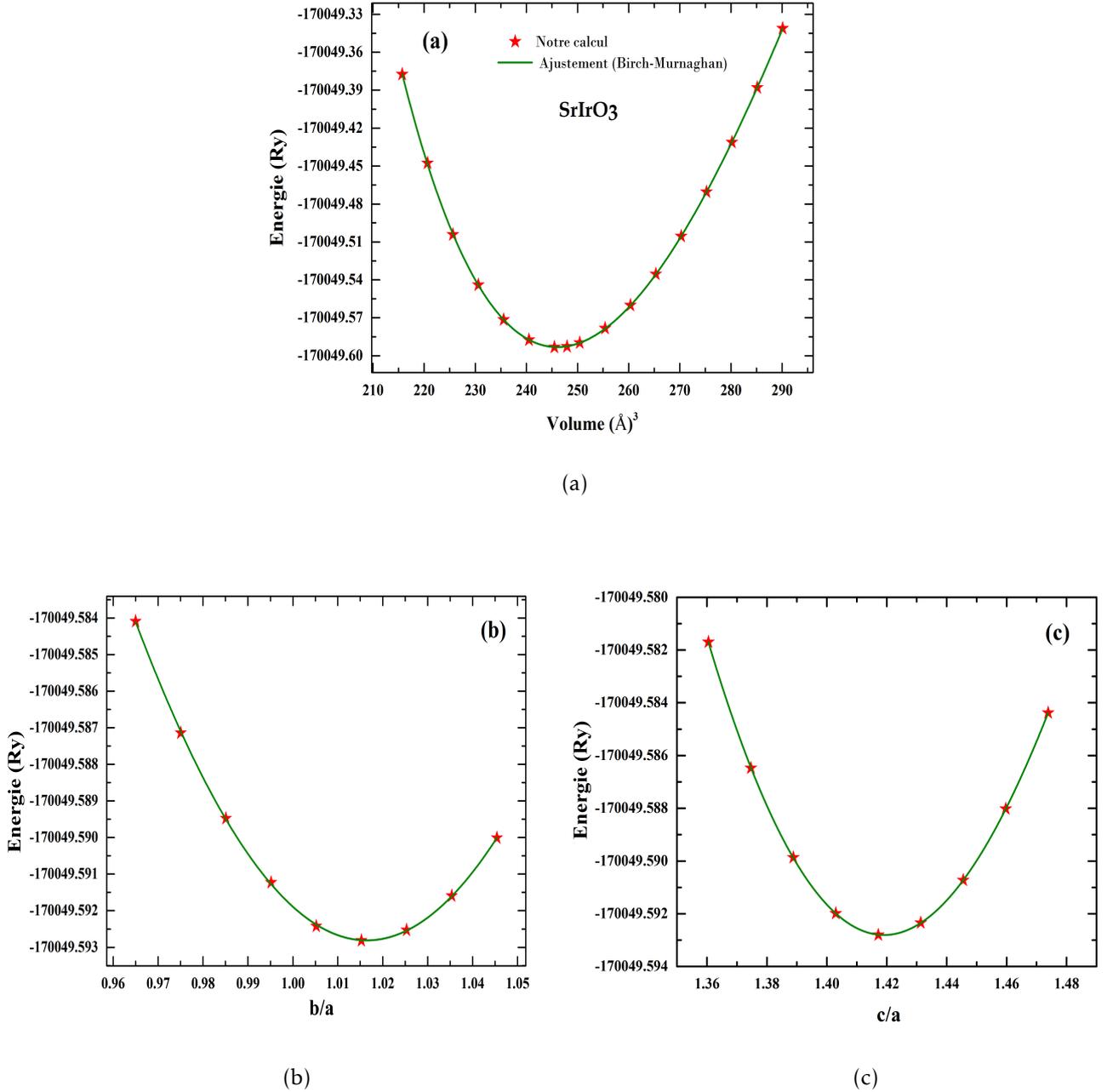


FIGURE 4.5 – Variation de l'énergie totale de Pv-SrIrO₃, calculée avec la GGA-PBEsol+SOC, en fonction : (a) du volume ; (b) de b/a ; (c) de c/a .

Pour Pv-CaIrO₃, les paramètres de réseau a et c calculés avec la GGA-PBEsol sont inférieurs aux valeurs expérimentales de 1.1 % et 0.5 %, respectivement, alors que la valeur calculée de b est supérieure au résultat expérimental de 0.2 %. La GGA-PBEsol + SOC sous-estime a et c de 0.6 % et 0.3 %, respectivement, et surestime b de 0.4 % [2].

Pour Pv-SrIrO₃, les paramètres de réseau a et c obtenus avec la GGA-PBEsol sont inférieurs aux résultats expérimentaux de 0.7 % et 0.5 %, respectivement, tandis que le paramètre calculé b est supérieur au paramètre expérimental de 0.5 %. La GGA-PBEsol

+ SOC sous-estime a et c de 0.3 % et 0.1 %, respectivement, et surestime b de 0.8 % [4].

Pour pPv-NaIrO₃, les paramètres de réseau a et c calculés avec la GGA-PBEsol sont supérieurs aux résultats expérimentaux de 1.3 % et 3.2 %, respectivement, alors que le paramètre calculé c est inférieur à la valeur expérimentale de 0.04 %. La GGA-PBEsol + SOC surestime a , b et c de 1.2 %, 4.1 % et 0.5 %, respectivement [5].

Les positions des atomes M (M = Ca, Sr, Na), Ir, O1 et O2, obtenues après relaxation du réseau, en utilisant les approximations GGA-PBEsol et GGA-PBEsol + SOC, sont en excellent accord avec les résultats expérimentaux (cf. Tab. 4.1 à 4.3).

Le module de compressibilité (B) d'un matériau est un indicateur de sa rigidité. Plus le module de compressibilité est grand, plus le matériau est rigide. Le module de compressibilité renseigne sur l'énergie requise pour produire une déformation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (4.2)$$

Nos valeurs de B obtenues en utilisant l'approximation GGA-PBEsol sont égales à 214.63, 198.97 et 193.32 GPa pour CaIrO₃, SrIrO₃ et NaIrO₃, respectivement. Ces valeurs diminuent lorsque nous ajoutons la correction SOC pour devenir égales à 208.78, 193.49 et 186.05 GPa pour CaIrO₃, SrIrO₃ et NaIrO₃, respectivement. Malheureusement, aucune mesure expérimentale des modules de compressibilité de CaIrO₃, SrIrO₃ et NaIrO₃ n'est disponible dans la littérature pour permettre une comparaison avec nos résultats.

4.4 Propriétés élastiques

Les propriétés élastiques jouent un rôle important en fournissant des informations précieuses sur la stabilité structurale et les propriétés mécaniques des matériaux. Les propriétés élastiques permettent également de connaître la nature des forces agissant dans les solides. La relation entre les comportements mécanique et dynamique d'un matériau est donnée par les *constantes élastiques* du matériau. L'*élasticité* d'un solide est sa réponse à l'application de contraintes provoquant des déformations réversibles (retour à l'état initial). Les réponses sont appelées *déformations* et peuvent être décrites par des tenseurs. Pour de faibles contraintes, le rapport contrainte/déformation (*module élastique*) est constant car la déformation se trouve dans le *domaine élastique linéaire* (*loi de Hooke*).

Dans le domaine d'élasticité linéaire, il existe une relation linéaire entre les tenseurs de contrainte et de déformation, donnée par la loi de Hooke [11] :

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (4.3)$$

où σ , ε et C sont les tenseurs de contrainte, de déformation et d'élasticité, respectivement. La loi de Hooke peut s'écrire sous forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

4.4.1 Le tenseur des déformations

Les corps solides se déforment sous l'action de forces extérieures. Les déformations d'un solide sont mesurées, généralement, à partir d'une situation initiale qui est celle où le solide est au repos (aucune force n'est appliquée). Le tenseur de déformation symétrique s'écrit :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

Les éléments du tenseur des déformations ε_{ij} sont définis par la relation suivante :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (4.6)$$

Les éléments ε_{xx} , ε_{yy} et ε_{zz} définissent les déformations d'élongation : ils expriment un changement de longueur dans les directions x , y et z , respectivement. Les variations d'angles entre les axes Ox , Oy et Oz donnent des déformations notées ε_{xy} , ε_{yz} et ε_{xz} . Les composantes du tenseur de déformation n'ont pas de dimension car ce sont des rapports de longueurs.

4.4.2 Le tenseur des contraintes

Par définition, la contrainte est la force qui s'exerce sur l'unité de surface du solide. Comme le tenseur de déformation ε , le tenseur de contrainte, noté σ , est représenté par

une matrice symétrique 3×3 :

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

Dans la notation σ_{ij} , le premier indice (i) indique la direction de la force et le deuxième indice (j) indique la normale à la facette sur laquelle s'applique la force. Les composantes diagonales de ce tenseur sont appelées *contraintes normales*, car elles agissent perpendiculairement à une facette de normale Ox, Oy ou Oz. Les éléments σ_{ij} avec $i \neq j$ sont les *contraintes tangentielles* puisque elles agissent dans le plan de la surface. Contrairement aux composantes de la déformation, les composantes de la contrainte ont une dimension, celle d'une force par unité de surface ou d'une énergie par unité de volume.

4.4.3 Calcul des propriétés élastiques de CaIrO_3 , SrIrO_3 et NaIrO_3

Les constantes élastiques C_{ij} sont déterminées en appliquant le code IR-elast incorporé dans le code WIEN2k [6]. Pour une structure orthorhombique, nous avons *a priori* 21 constantes élastiques indépendantes C_{ij} , mais la symétrie réduit ce nombre à 9 constantes élastiques indépendantes, à savoir : C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{44} , C_{55} , C_{66} , C_{12} , C_{13} et C_{23} .

Les conditions de stabilité de Born pour les cristaux orthorhombiques sont :

$$\begin{cases} C_{11} + C_{22} - 2C_{12} > 0; \\ C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0; \\ C_{22} + C_{33} - 2C_{23} > 0; \\ C_{11} > 0; C_{22} > 0; C_{33} > 0; C_{44} > 0; C_{55} > 0; C_{66} > 0; \\ C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23} > 0 \end{cases} \quad (4.8)$$

Nous présentons nos valeurs des constantes élastiques, calculées à $P = 0$ GPa et $T = 0$ K, dans le tableau 4.6. Les constantes élastiques des trois composés satisfont toutes les conditions de stabilité mécanique, indiquant que pV-CaIrO₃, pV-SrIrO₃ et pPv-NaIrO₃ sont mécaniquement stables. Nous notons également que $C_{11} \neq C_{22} \neq C_{33}$, ce qui est le cas pour une structure orthorhombique.

Rappelons que les constantes élastiques C_{11} , C_{22} et C_{33} mesurent la résistance à la compression linéaire dans les directions x, y et z, respectivement. Pour pV-CaIrO₃, C_{11} est inférieure à C_{22} et C_{33} . Ainsi, pV-CaIrO₃ est plus compressible le long de l'axe x. pV-SrIrO₃ et pPv-NaIrO₃ sont plus compressibles le long de l'axe y car C_{22} est inférieure

à C_{11} et C_{33} . Parmi les constantes élastiques, C_{44} est un paramètre très important : C_{44} régit indirectement la dureté par indentation du matériau.

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
CaIrO ₃	245.254	188.441	107.159	307.00	148.319	298.007	89.277	41.378	84.896
SrIrO ₃	235.741	171.908	154.259	221.335	160.760	314.541	70.675	49.177	70.507
NaIrO ₃	489.559	157.633	65.875	221.717	93.337	406.416	70.627	60.842	128.750

TABLE 4.6 – Constantes élastiques calculées (C_{ij} , en GPa) des composés CaIrO₃, SrIrO₃ et NaIrO₃.

Nous avons utilisé la *méthode de Voigt-Reuss-Hill* [12] pour calculer le module de compressibilité (B), le module de cisaillement (G), le module de Young (E) et le coefficient de Poisson (ν) de pV-CaIrO₃, Pv-SrIrO₃ et pPv-NaIrO₃. Pour des matériaux orthorhombiques, les modules de cisaillement de Voigt (G_V) et de Reuss (G_R) peuvent être calculés en utilisant les relations suivantes :

$$G_V = \frac{1}{15} [C_{11} + C_{22} + C_{33} - C_{12} - C_{13} - C_{23} + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66})] \quad (4.9)$$

$$G_R = \frac{1}{4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - (S_{12} + S_{13} + S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})} \quad (4.10)$$

Les modules de compressibilité de Reuss (B_R) et de Voigt (B_V) s'obtiennent comme suit :

$$B_R = \frac{1}{S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23})} \quad (4.11)$$

$$B_R = \frac{1}{9} [(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] \quad (4.12)$$

où \mathbf{S} est la matrice inverse de la matrice \mathbf{C} des constantes élastiques.

En prenant la moyenne empirique de Hill [12], le module de cisaillement et le module de compressibilité d'un matériau polycristallin s'écrivent :

$$G = \frac{(G_V + G_R)}{2} \quad (4.13)$$

$$B = \frac{(B_V + B_R)}{2} \quad (4.14)$$

Le module de Young E et le coefficient de Poisson ν pour des systèmes isotropes sont donnés par :

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (4.15)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{6B + 2G} \quad (4.16)$$

Le module de Young E est défini comme le rapport contrainte/déformation et permet de mesurer la rigidité du solide.

En utilisant les équations ci-dessus, nous avons calculé les modules de compressibilité B_V , B_R et B , les modules de cisaillement G_V , G_R et G , le rapport B/G , le module de Young E et le coefficient de Poisson ν de Pv-CaIrO₃, Pv-SrIrO₃ et pPv-NaIrO₃. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 4.7.

	B_V	B_R	B	G_V	G_R	G	B/G	E	ν
CaIrO ₃	185.598	193.122	189.36	70.199	61.09	65.644	2.884	176.532	0.344
SrIrO ₃	193.941	190.927	192.434	57.050	50.155	53.602	3.590	147.143	0.372
NaIrO ₃	194.598	177.118	185.858	105.433	86.189	95.811	1.939	245.284	0.280

TABLE 4.7 – Les modules de compressibilité (B_V , B_R et B , en GPa), les modules de cisaillement (G_V , G_R et G , en GPa), l'indicateur de Pugh (B/G), les modules de Young (E , en GPa) et le coefficient de Poisson (ν) de Pv-CaIrO₃, Pv-SrIrO₃ et pPv-NaIrO₃.

Nous remarquons, pour les trois composés, que le module de compressibilité B calculé à partir des constantes élastiques (Tab. 4.7) concorde bien avec celui obtenu en ajustant la variation de l'énergie totale en fonction du volume avec le *fit* de l'équation d'état de Birch-Murnaghan (Tab. 4.4).

Pugh a proposé le quotient du module de compressibilité au module de cisaillement (B/G) comme indicateur de l'étendue de la plage de plasticité [13]. Un matériau est fragile si $B/G < 1.75$ et il est ductile si $B/G > 1.75$. Les valeurs de B/G pour Pv-CaIrO₃, Pv-SrIrO₃ et pPv-NaIrO₃ sont 2.88, 3.59 et 1.94, respectivement (Tab. 4.7). Ceci indique que Pv-CaIrO₃, Pv-SrIrO₃ et pPv-NaIrO₃ peuvent être considérés comme des matériaux ductiles.

Les *facteurs d'anisotropie de cisaillement* fournissent une mesure du degré d'anisotropie de la liaison atomique dans différents plans cristallographiques. Dans les cristaux

orthorhombiques, ces facteurs sont définis comme suit :

$$A_1 = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}} \quad (4.17)$$

$$A_2 = \frac{4C_{55}}{C_{22} + C_{33} - 2C_{23}} \quad (4.18)$$

$$A_3 = \frac{4C_{66}}{C_{11} + C_{22} - 2C_{12}} \quad (4.19)$$

La température de Debye θ_D d'un matériau est un paramètre fondamental lié à de nombreuses propriétés physiques, telles que la chaleur spécifique, les constantes élastiques et la température de fusion. Les excitations vibratoires ne proviennent que des vibrations acoustiques à basse température. Nous avons calculé la température de Debye θ_D à partir de la vitesse moyenne de l'onde, en utilisant l'équation suivante [14] :

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\Pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} V_m \quad (4.20)$$

où h est la constante de Planck, k est la constante de Boltzmann, n est le nombre d'atomes par unité de formule, N_A est le nombre d'Avogadro, ρ est la densité, M est la masse moléculaire par unité de formule et V_m est la vitesse moyenne estimée selon la relation :

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_t^3} + V_l^3 \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (4.21)$$

où V_t et V_l sont les vitesses des ondes élastiques transversales et longitudinales, respectivement, obtenues à partir des équations de Navier [15] :

$$V_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (4.22)$$

et

$$V_l = \sqrt{\frac{3B + 4G}{3\rho}} \quad (4.23)$$

Les résultats de nos calculs des vitesses V_l , V_t et V_m , de la température de Debye θ_D et des facteurs d'anisotropie de cisaillement A_1 , A_2 et A_3 sont reportés dans le tableau 4.8.

Nous remarquons que le plan (100) présente une anisotropie plus importante que les plans (010) et (001) dans CaIrO_3 alors que le plan (001) montre une anisotropie plus importante que les plans (100) et (010) dans SrIrO_3 et NaIrO_3 . A notre connaissance, il n'existe dans la littérature aucune donnée théorique sur les propriétés élastiques de Pv-CaIrO_3 , Pv-SrIrO_3 et pPv-NaIrO_3 .

	V_l	V_t	V_m	A_1	A_2	A_3	θ_D
Pv-CaIrO_3	5828.26	2837.83	3188.3	3.5176	0.5367	1.9363	421.515
Pv-SrIrO_3	5460.76	2461.05	2775.49	1.169	0.917	2.49	357.946
pPv-NaIrO_3	6507.51	3596.91	4007.68	0.3696	0.5512	1.3	524.039

TABLE 4.8 – Les vitesses d'onde (V_l , V_t et V_m , en m.s^{-1}), les facteurs d'anisotropie de cisaillement (A_1 , A_2 et A_3) et la température de Debye (θ_D , en K) de Pv-CaIrO_3 , Pv-SrIrO_3 et pPv-NaIrO_3 .

4.5 Propriétés électroniques

Comme Ir est un métal de transition $5d$, on pourrait s'attendre à ce que CaIrO_3 , SrIrO_3 et NaIrO_3 soient métalliques à l'état fondamental. Néanmoins, il a été établi expérimentalement que CaIrO_3 et SrIrO_3 sont des semimétaux et que NaIrO_3 est un isolant [1, 3, 5, 16, 17].

4.5.1 Structure de bandes

En physique des solides, l'étude de la structure de bandes électroniques joue un rôle primordial. Il faut noter toutefois que les calculs DFT produisent généralement des bandes interdites plus étroites que celles observées expérimentalement [18]. Les structures de bandes autour du niveau de Fermi de Pv-CaIrO_3 , Pv-SrIrO_3 et pPv-NaIrO_3 , calculées le long des points de haute symétrie de la zone de Brillouin, sans et avec SOC, sont données dans les figures 4.6, 4.7 et 4.8, respectivement. L'origine de l'échelle des énergies est prise au niveau de Fermi.

La structure de bandes sans SOC de Pv-CaIrO_3 montre une inversion de bandes dans les directions Y- Γ et R-T (Fig. 4.6(a)). Dans ces régions, les bandes de valence et de conduction se croisent, donnant lieu à des *points de Dirac*, ce qui indique que Pv-CaIrO_3 se comporte comme un semi-métal. Des mesures de transport effectuées par Hirai *et al.* [1] sur des couches minces confirment le caractère semi-métallique de l'état fondamental de Pv-CaIrO_3 , en raison de la protection des points de Dirac par symétrie.

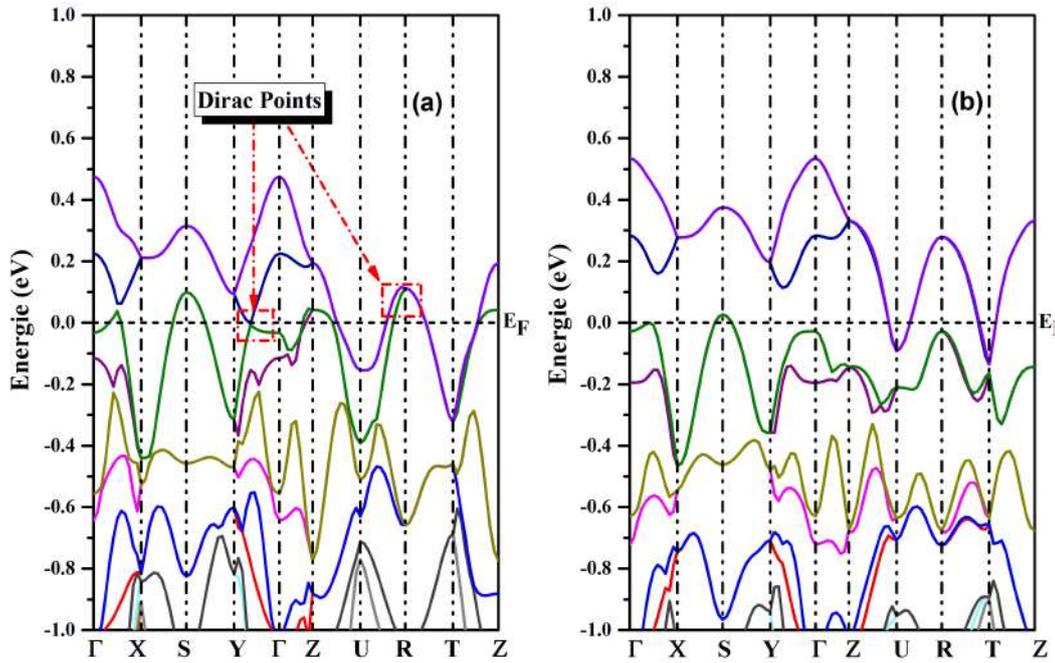


FIGURE 4.6 – La structure de bandes de Pv-CaIrO₃, calculée le long des directions de haute symétrie en utilisant : (a) la GGA-PBEsol ; (b) la GGA PBEsol+SOC.

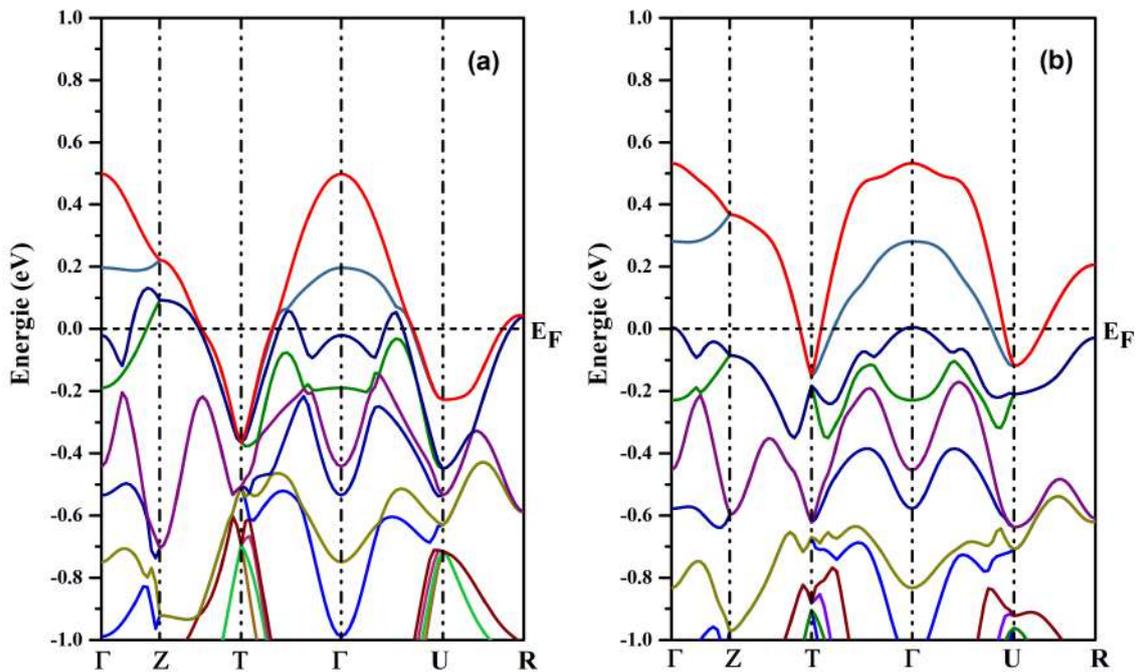


FIGURE 4.7 – La structure de bandes de Pv-SrIrO₃, calculée le long des directions de haute symétrie en utilisant : (a) la GGA-PBEsol ; (b) la GGA PBEsol+SOC.

La structure de bandes sans SOC de SrIrO₃ (Fig. 4.7(a)) montre des bandes d'électrons et des bandes de trous croisant le niveau de Fermi près des points de symétrie U et R, respectivement. Ces bandes, qui présentent un point de Dirac près du point U, révèlent le caractère semi-métallique de Pv-SrIrO₃. Nos résultats sont en accord avec

ceux obtenus, expérimentalement et théoriquement, par Liu *et al.* [19].

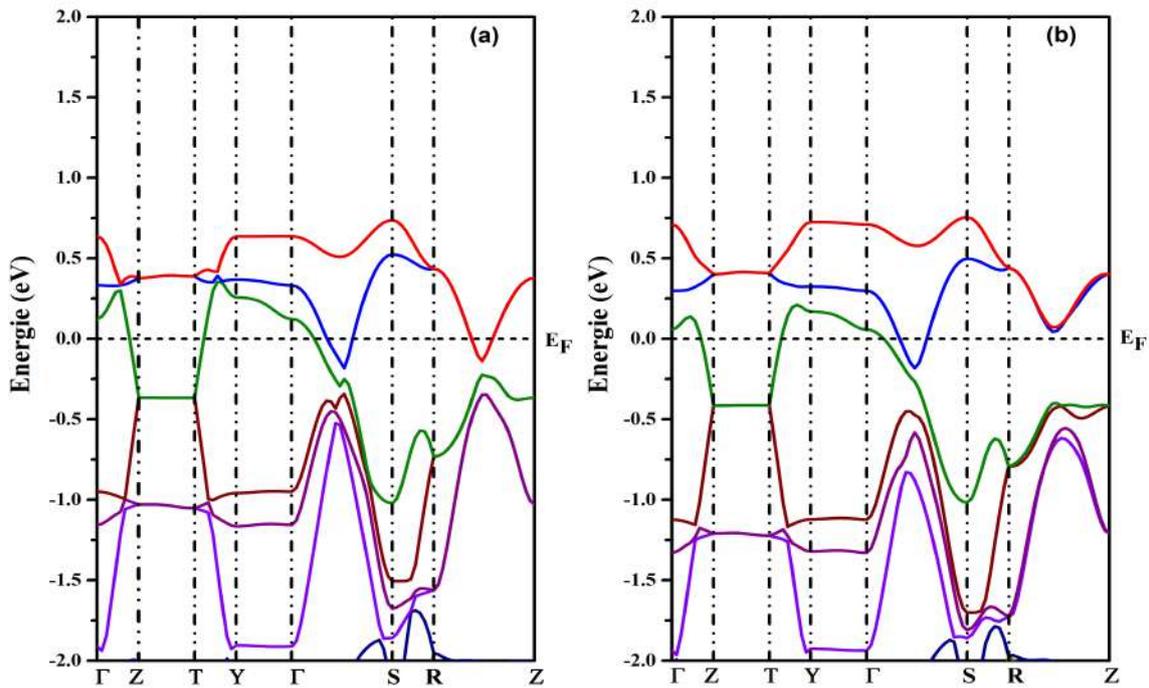


FIGURE 4.8 – La structure de bandes de pPv-NaIrO₃, calculée le long des directions de haute symétrie en utilisant : (a) la GGA-PBEsol ; (b) la GGA PBEsol + SOC.

La structure de bandes de pPv-NaIrO₃ calculée sans SOC indique que pPv-NaIrO₃ devrait être métallique, ce qui est en désaccord avec les mesures de la résistivité effectuées par Bremholm *et al.* [5] qui ont montré que pPv-NaIrO₃ est un isolant. Ces auteurs ont également calculé la structure de bandes et la densité d'états de pPv-NaIrO₃ en utilisant l'approximation LDA+U+SO et ont obtenu des courbes suggérant un comportement métallique. Il faut donc utiliser d'autres codes et/ou d'autres approximations pour obtenir une structure de bandes et une densité d'états de NaIrO₃ conformes à sa nature d'isolant.

Pour mieux comprendre les propriétés électroniques de CaIrO₃ et SrIrO₃, nous avons calculé et tracé la dispersion des bandes d'énergie dans l'espace des k à deux dimensions (2D), k_x et k_y , autour du niveau de Fermi, entre les points de symétrie Y et Γ pour Pv-CaIrO₃ et entre les points U et R pour Pv-SrIrO₃, avec l'énergie comme troisième dimension (Fig. 4.9 et 4.10). Ces calculs ont été effectués en utilisant l'approximation GGA-PBEsol.

Les dispersions de bandes appartiennent au plan de symétrie Y- Γ -R-T pour Pv-CaIrO₃ et au plan Z-U-R-T pour Pv-SrIrO₃. Nos courbes de dispersion de bandes en 2D de SrIrO₃ (Fig. 4.10) présentent une grande ressemblance avec celles obtenues par Liu *et al.* [19].

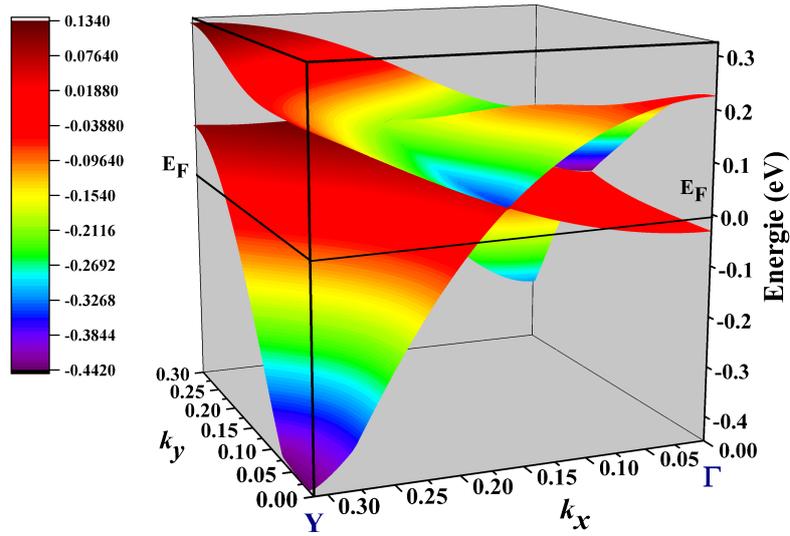


FIGURE 4.9 – Dispersion des bandes d'énergie de Pv-CaIrO₃ autour du niveau de Fermi entre les points de symétrie Y et Γ dans l'espace k à 2D (k_x et k_y).

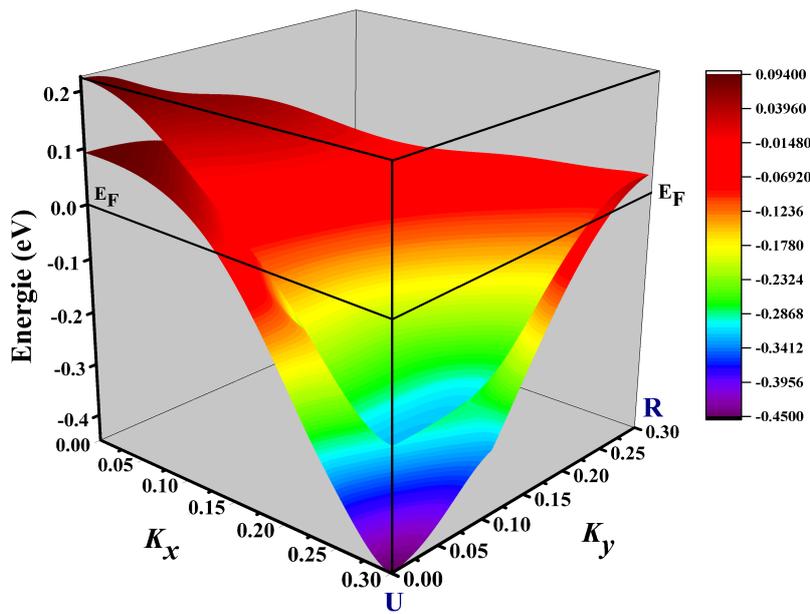


FIGURE 4.10 – Dispersion des bandes d'énergie de Pv-SrIrO₃ autour du niveau de Fermi entre les points de symétrie U et R dans l'espace k à 2D (k_x et k_y).

Afin d'étudier l'effet de l'interaction spin-orbite sur les propriétés électroniques de nos composés, nous avons inclus, dans nos calculs, le couplage spin-orbite qui est important dans le cas des ions lourds de métaux de transition tels que Ir, Os, Rh et Ru. Nous avons appliqué la correction SOC aux fonctions d'onde des orbitales Ir $5d$ qui

se divisent en un doublet e_g et un triplet t_{2g} . Pour Pv-CaIrO₃, le couplage spin-orbite ouvre la bande interdite aux points de Dirac, séparant la bande de valence de la bande de conduction suivant les directions Y-Γ et R-T (Fig. 4.6). Il en est de même pour Pv-SrIrO₃ et pPv-NaIrO₃ : le couplage spin-orbite sépare la bande de valence de la bande de conduction. Toutefois, cette séparation n'est pas suffisante pour rendre compte du caractère isolant de NaIrO₃ [5].

4.5.2 Densités d'états

La densité d'états (DOS) permet de déterminer la majorité des propriétés de transport comme elle permet de connaître la nature des liaisons chimiques en calculant le taux d'occupation des différents états électroniques et, par la suite, le transfert de charges entre orbitales et entre atomes. Les densités d'états partielles sont déduites à partir de la densité d'états totale, projetée sur les orbitales atomiques (s, p, d, f) de chaque élément. Nous avons calculé les densités d'états partielles et totale de Pv-CaIrO₃, Pv-SrIrO₃ et pPv-NaIrO₃, sans et avec SOC, dans l'intervalle d'énergie de -8 à 8 eV (Fig. 4.11 à 4.13). L'origine de l'échelle des énergies est prise au niveau de Fermi.

On distingue deux régions dans la bande de valence. La région entre -8 et -2 eV est principalement constituée des orbitales O $2p$ et Ir $5d$, avec une faible contribution des états M p (M = Ca, Sr, Na). Dans la bande de valence supérieure (entre -2 et 0 eV), la contribution des états Ir $5d$ est plus importante que celle des états O $2p$. Le bas de la bande de conduction est constitué essentiellement par des états Ir d mélangés avec des états O p . Nous donnons dans la figure 4.14 les densités d'états partielles Ir $d e_g$ et Ir $d t_{2g}$, calculées sans et avec SOC, dans Pv-SrIrO₃, pris comme représentant. L'introduction du couplage spin-orbite conduit à l'éclatement des bandes dégénérées autour du niveau de Fermi.

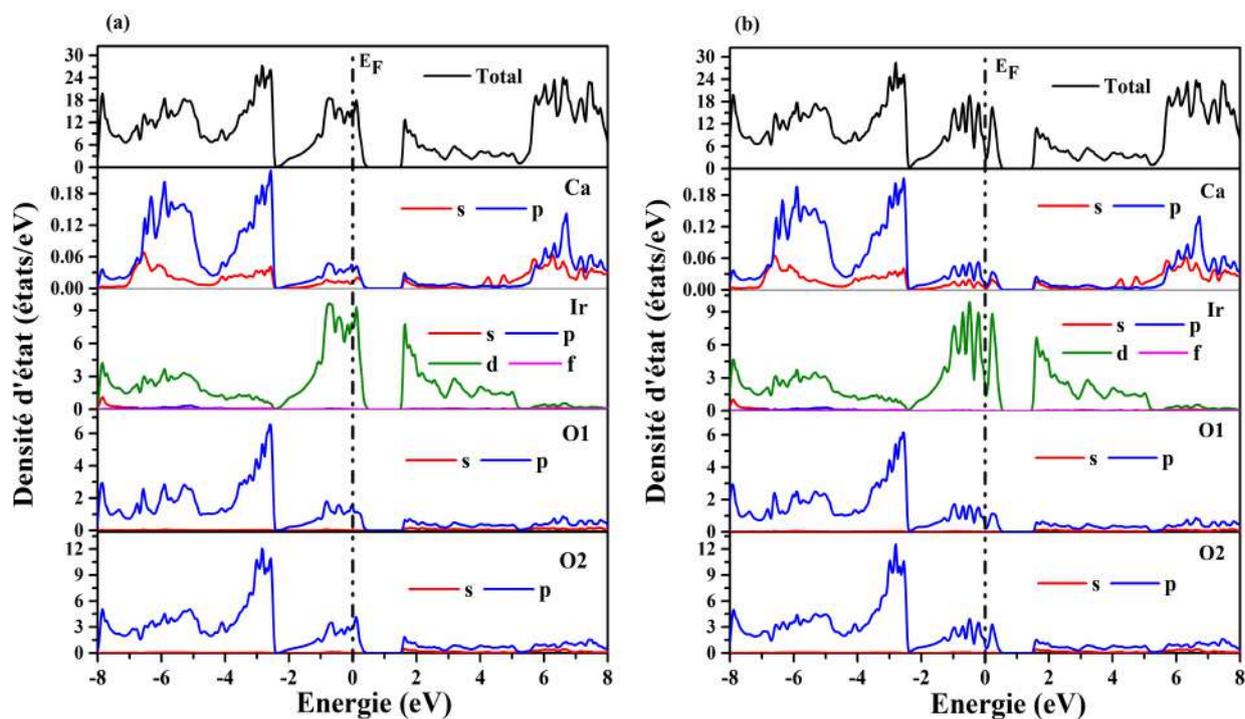


FIGURE 4.11 – Densités d'états totale et partielles de Pv-CaIrO₃ calculées avec : (a) GGA-PBESol ; (b) GGA PBESol + SOC.

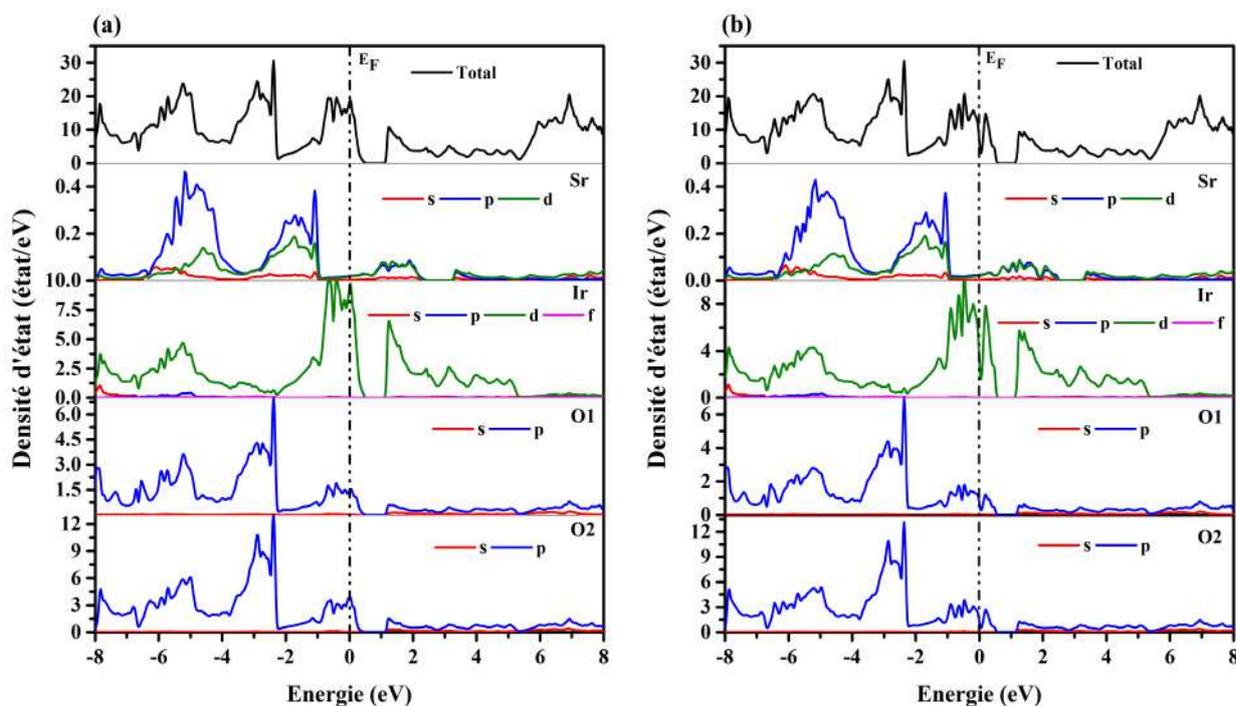


FIGURE 4.12 – Densités d'états totale et partielles de Pv-SrIrO₃ calculées avec : (a) GGA-PBESol ; (b) GGA PBESol + SOC.

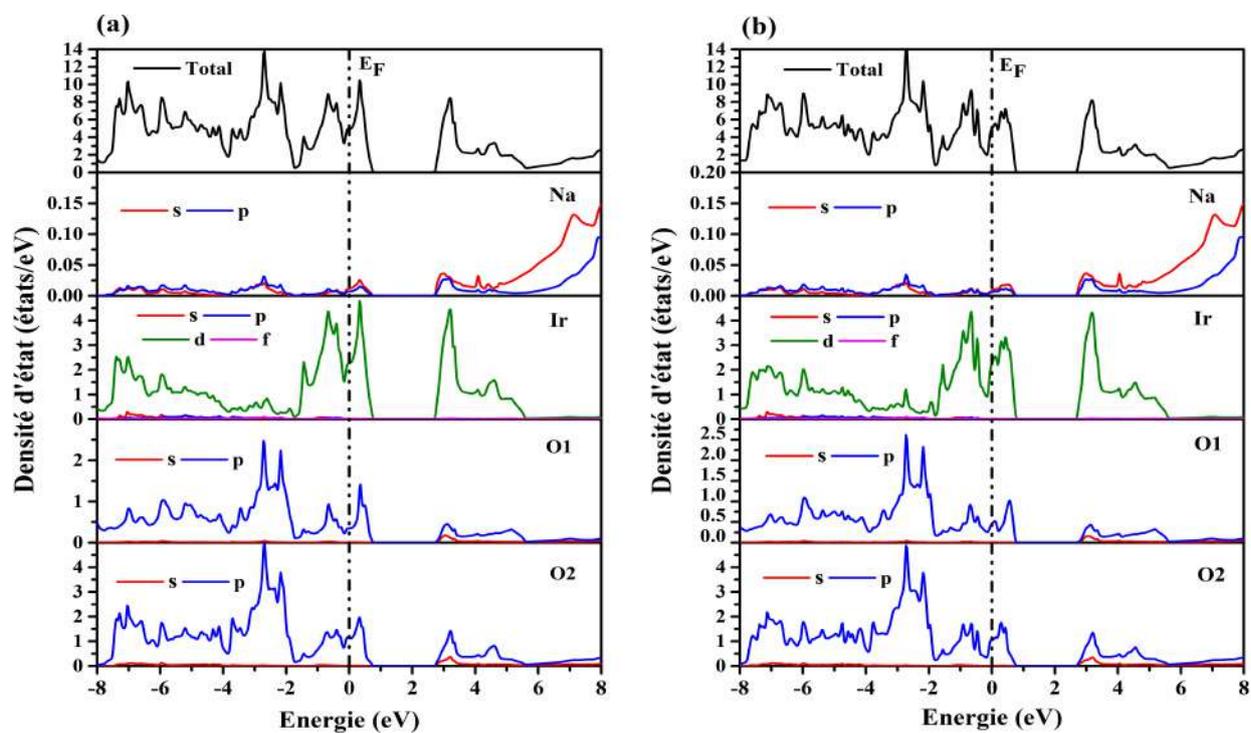


FIGURE 4.13 – Densités d'états totale et partielles de pPv-NaIrO₃ calculées avec : (a) GGA-PBEsol ; (b) GGA PBEsol + SOC.

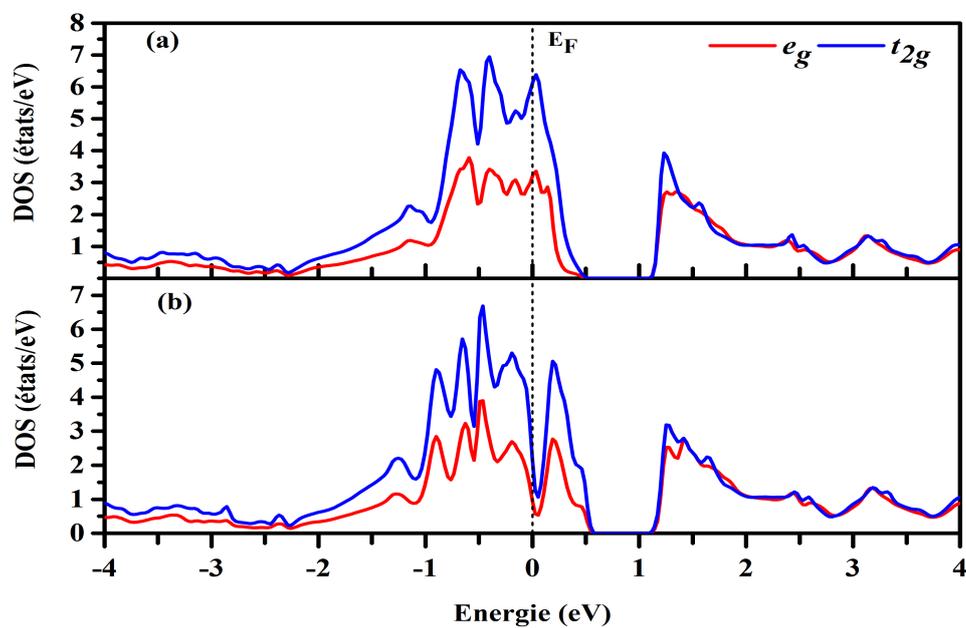


FIGURE 4.14 – Densités d'états partielles Ir d_{e_g} et Ir $d_{t_{2g}}$ dans Pv-SrIrO₃ calculées avec : (a) GGA-PBEsol ; (b) GGA PBEsol + SOC.

4.5.3 Densité de charge

La densité de charge électronique est un outil pratique pour l'analyse et l'interprétation d'un nombre considérable de propriétés des matériaux. En particulier, la distribution de la densité de charge associée à la bande de valence est un aspect important de la structure électronique puisqu'elle renseigne sur la nature des liaisons cristallines. Nous avons calculé et tracé les densités de charge de Pv-CaIrO₃, Pv-SrIrO₃ et pPv-NaIrO₃, sous forme de contours isoénergétiques à deux dimensions, dans le plan (020) pour les composés CaIrO₃ et SrIrO₃ et dans le plan (100) pour NaIrO₃ (Fig. 4.15). Nous remarquons que les distributions de la densité de charge sont pratiquement identiques pour CaIrO₃ et SrIrO₃. La concentration de charge autour des atomes d'oxygène est supérieure à celles entourant les autres atomes, en raison de la plus grande électro-négativité de l'oxygène. Rappelons que les électronégativités de Pauling de Ca, Sr, Na, Ir et O sont égales à 1.0, 0.95, 0.93, 2.2 et 3.44, respectivement. Nous observons que l'atome O présente une liaison covalente avec l'atome Ir en raison du chevauchement important des orbitales de Ir et de O et en raison de la faible différence d'électronégativité entre eux (1.24). L'atome O forme des liaisons covalentes polaires avec les atomes Ca et Sr, en raison du chevauchement faible des orbitales des atomes Ca et Sr avec les orbitales de l'atome O. Nos courbes montrent que la liaison est essentiellement covalente dans CaIrO₃, SrIrO₃ et NaIrO₃, ce qui suggère que ces matériaux devraient être conducteurs.

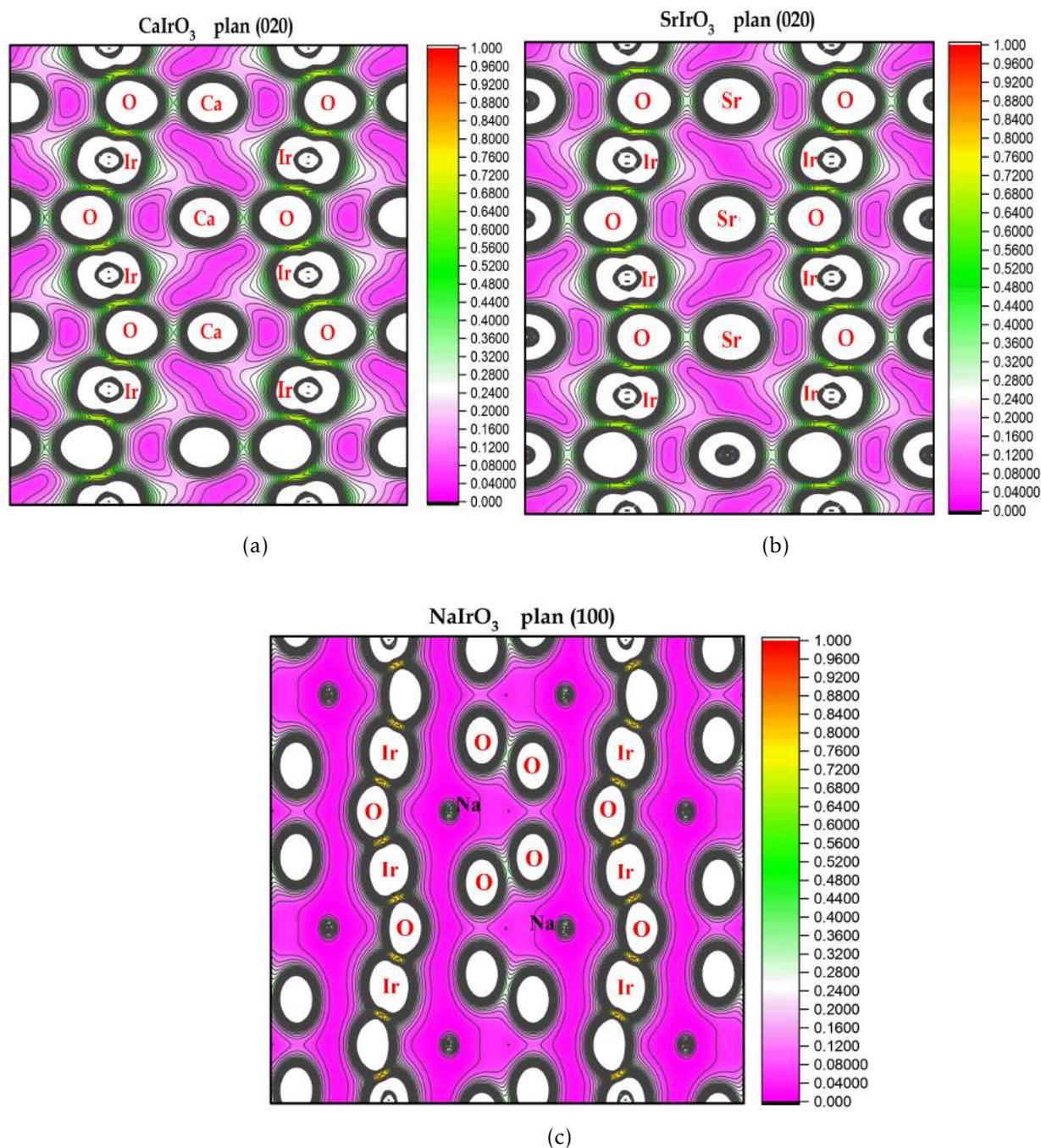


FIGURE 4.15 – Contours de la densité de charge électronique (en $e(\text{a.u.})^{-3}$) dans Pv-CaIrO_3 , Pv-SrIrO_3 et pPv-NaIrO_3 en utilisant l'approximation GGA-PBEsol.

4.6 Propriétés thermoélectriques

L'effet thermoélectrique convertit la chaleur en courant électrique par diffusion des porteurs le long d'un gradient thermique. Il a été découvert pour la première fois par Seebeck en 1821-1823 [20]. Il a constaté la déflexion d'une aiguille de boussole près de la jonction de deux métaux différents chauffés de façon inégale. Toutefois, il a supposé à tort que la déviation était due à un effet magnétique. Une série de constantes des-

criptives ont été développées par Seebeck et d'autres scientifiques pour quantifier l'effet thermoélectrique. En 1834, Jean Peltier découvre le *refroidissement thermoélectrique* [21], l'inverse de l'effet thermoélectrique. William Thomson (Lord Kelvin) a relié les expériences de Seebeck et Peltier en utilisant la thermodynamique [22]. Il a prédit un troisième effet physique (coefficient de Thomson) qui décrit l'émission ou l'absorption de chaleur par un matériau suite à l'application de gradients de courant ou de température. Les travaux de Magnus [23], Rayleigh [24], Kohlrausch [25], Diesselhorst [26] et bien d'autres ont mené au développement de dispositifs thermoélectriques pratiques dans les années 1920. L'amélioration de l'efficacité s'est développée lentement.

Les systèmes d'alimentation thermoélectrique présentent plusieurs caractéristiques qui en font des choix pratiques dans des conditions environnementales particulières. Ils sont très durables et ne comportent aucune pièce mobile. Ainsi, ils nécessitent peu d'entretien et peuvent être alimentés par la chaleur résiduelle sans menace pour l'environnement, contrairement aux combustibles fossiles. Cependant, la faible puissance de sortie, généralement inférieure à 100 W, les coûts de fabrication très élevés et les limitations physiques ou de fabrication rendent les dispositifs thermoélectriques peu compétitifs par rapport à la technologie actuelle. Les générateurs thermoélectriques sont aujourd'hui limités à des conditions physiques particulières où leurs avantages l'emportent sur leurs coûts, comme dans les grands espaces ou dans les stations de recherche éloignées.

Le *coefficient de Seebeck* S , appelé aussi *potentiel thermoélectrique* ou *thermopuissance*, est défini par :

$$S = -\frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (4.24)$$

où ΔV est la différence de tension électrique mesurée (*tension de Seebeck*) et ΔT est la différence (gradient) de température entre le côté chaud et le côté froid du dispositif thermoélectrique. La valeur de S peut être positive ou négative, selon la direction du courant. Le coefficient de Seebeck est généralement exprimé en $\mu \text{ V.K}^{-1}$. Deux propriétés spécifiques du matériau contribuent au coefficient de Seebeck : la diffusion des porteurs et la *traînée de phonons*. Cette dernière est l'augmentation de la masse effective des électrons de conduction ou des trous de valence due aux interactions avec le réseau cristallin dans lequel l'électron se déplace. Lorsqu'un électron passe devant des atomes dans le réseau, sa charge déforme ou polarise le réseau voisin. L'entropie due à la diffusion des porteurs à travers un matériau détermine l'amplitude de ΔV . La traînée de phonons diminue ΔV en augmentant la masse effective des porteurs de charge. La contribution de la traînée de phonons à ΔV est supposée être importante pour certains

matériaux [27], mais elle n'a pas fait l'objet de calculs rigoureux [28]. Le coefficient de Seebeck d'un matériau est limité près du point de fusion, en raison de l'augmentation de la traînée de phonons, et à des températures extrêmement basses, en raison de la diffusion réduite du support [28].

Le *facteur de mérite thermoélectrique* ZT d'un matériau décrit l'efficacité de la conversion énergétique du matériau. ZT est un nombre sans dimension qui combine le coefficient de Seebeck S avec d'autres paramètres physiques clés. ZT est défini comme suit :

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{k} \quad (4.25)$$

où σ est la conductivité électrique du matériau, T est la température et k est la conductivité thermique. ZT est le paramètre clé utilisé en science et en ingénierie des matériaux pour décrire et comparer l'efficacité relative de matériaux thermoélectriques. On estime que ZT doit être égal à environ 3 pour que le dispositif thermoélectrique soit compétitif par rapport aux autres technologies existantes.

La complexité de la conception de matériaux thermoélectriques efficaces peut être comprise en examinant l'interdépendance des grandeurs clés utilisées pour définir le facteur ZT . Pour un rendement maximal, un matériau thermoélectrique idéal doit avoir la conductivité électrique élevée d'un métal pour réduire l'effet Joule [29], le coefficient de Seebeck élevé d'un semi-conducteur et la faible conductivité thermique d'un verre [30]. Une conductivité thermique élevée est le paramètre clé limitant l'efficacité des dispositifs thermoélectriques. Les recherches actuelles se concentrent sur la réduction de la conductivité thermique du réseau, tout en maintenant une conductivité électrique et un coefficient de Seebeck suffisamment élevés pour produire des dispositifs thermoélectriques efficaces [30]. La conductivité thermique peut être modifiée par l'ingénierie des matériaux pour minimiser la transmission de la chaleur par les phonons [31–35].

Les appareils thermoélectriques avec $ZT \sim 1$ ont été développés pour la première fois dans les années 1960 [36]. BiTe est le matériau le plus utilisé dans les appareils actuels. L'intérêt moderne pour les matériaux thermoélectriques à l'échelle nanométrique a commencé avec les prédictions théoriques de Hicks et Dresselhaus [37, 38] en 1993. Ils ont prédit que le confinement quantique des porteurs de charge causé par une dimensionnalité faible pourrait entraîner une amélioration d'un à trois ordres de grandeur de ZT en utilisant un simple modèle à deux bandes. Cette amélioration dépend fortement du rayon de confinement et de l'orientation.

Keawprak *et al.* [39] ont caractérisé des échantillons de Pv-CaIrO₃ polycristallins préparés par *frittage par plasma à étincelle (spark plasma sintering (SPS))* à 1273 K. Ils ont montré que Pv-CaIrO₃ présente une conduction métallique. La conductivité électrique de Pv CaIrO₃ décroît de 1.74×10^4 à 1.45×10^4 S.m⁻¹ lorsque la température augmente de 298 à 1023 K. Le coefficient de Seebeck de Pv-CaIrO₃ est égal à environ $-44 \mu\text{V.K}^{-1}$ à température ambiante et augmente avec la température, atteignant $40 \mu\text{V.K}^{-1}$ à 1023 K. La conductivité thermique de Pv-CaIrO₃ diminue de 1.5 à 1.2 W.m⁻¹.K⁻¹ lorsque la température augmente de 298 à 1023 K. La valeur maximale du facteur de mérite de Pv-CaIrO₃ (0.02) est atteinte à 1023 K.

Biswas *et al.* [40] ont synthétisé des couches minces de Pv-SrIrO₃ sur lesquelles ils ont effectué des mesures par effet Hall de la concentration (n) et de la mobilité (μ) des porteurs de charge. Leurs résultats indiquent un comportement semi-métallique de Pv-SrIrO₃.

Des mesures de transport sous champ magnétique effectuées par Gruenewald *et al.* [41] montrent une magnétorésistance négative à basse température pour des couches minces de Pv-SrIrO₃ contraintes par compression. Ces auteurs suggèrent que la transition métal-isolant induite par la contrainte est due à une faible localisation.

Dans ce paragraphe, nous présentons et discutons nos résultats sur les propriétés thermoélectriques de Pv-CaIrO₃, Pv-SrIrO₃ et pPv-NaIrO₃. Nos calculs ont été effectués en utilisant la théorie de Boltzmann incorporée dans le code BoltzTraP [42], avec un maillage dense de la première zone de Brillouin (80 000 points k). Nous avons calculé les variations des paramètres thermoélectriques en fonction du potentiel chimique, à température ambiante, sans et avec SOC. Les expressions des coefficients de transport tels que le coefficient de Seebeck (S), la conductivité électrique (σ), la conductivité thermique (k_e) et le facteur de mérite (ZT) sont liées à la structure électronique des matériaux [43].

4.6.1 Coefficient de Seebeck (S)

La figure 4.16 montre les variations, à température ambiante, du coefficient de Seebeck (S) en fonction du potentiel chimique (μ), sans et avec SOC, entre -2 et 2 eV pour Pv-CaIrO₃ et Pv-SrIrO₃ et entre -2 et 4 eV pour pPv-NaIrO₃. Notons que la région de type n (resp. p) correspond à la valeur négative (resp. positive) de S . Les valeurs négatives (resp. positives) de μ représentent le dopage de type p (resp. n). S montre une variation entre 0.45 et 1.70 eV pour Pv-CaIrO₃, entre 0.38 et 1.30 eV pour Pv-SrIrO₃ et entre 0.68 et 2.90 eV pour pPv-NaIrO₃. En dehors de ces domaines d'énergie, S est

nul. Les valeurs les plus élevées de S sont observées pour pPv-NaIrO₃. Sur les courbes GGA-PBEsol, les valeurs extrêmes de S sont égales, pour le dopage de type n , à -1840, -1200 et -2921 $\mu\text{V.K}^{-1}$ pour CaIrO₃, SrIrO₃ et NaIrO₃ respectivement. Elles sont égales, pour le dopage de type p , à 1670, 998 et 2912 $\mu\text{V.K}^{-1}$ pour CaIrO₃, SrIrO₃ et NaIrO₃ respectivement. Pour les trois composés, les valeurs négatives de S sont plus grandes, en valeur absolue, que les valeurs positives, ce qui indique que Pv-CaIrO₃, Pv-SrIrO₃ et pPv-NaIrO₃ sont des matériaux de type n . Le même comportement est observé lorsque la correction spin-orbite est incluse, avec une faible diminution des valeurs extrêmes de S car l'éclatement spin-orbite induit une variation plus abrupte de la densité d'états de trous dans la bande de valence.

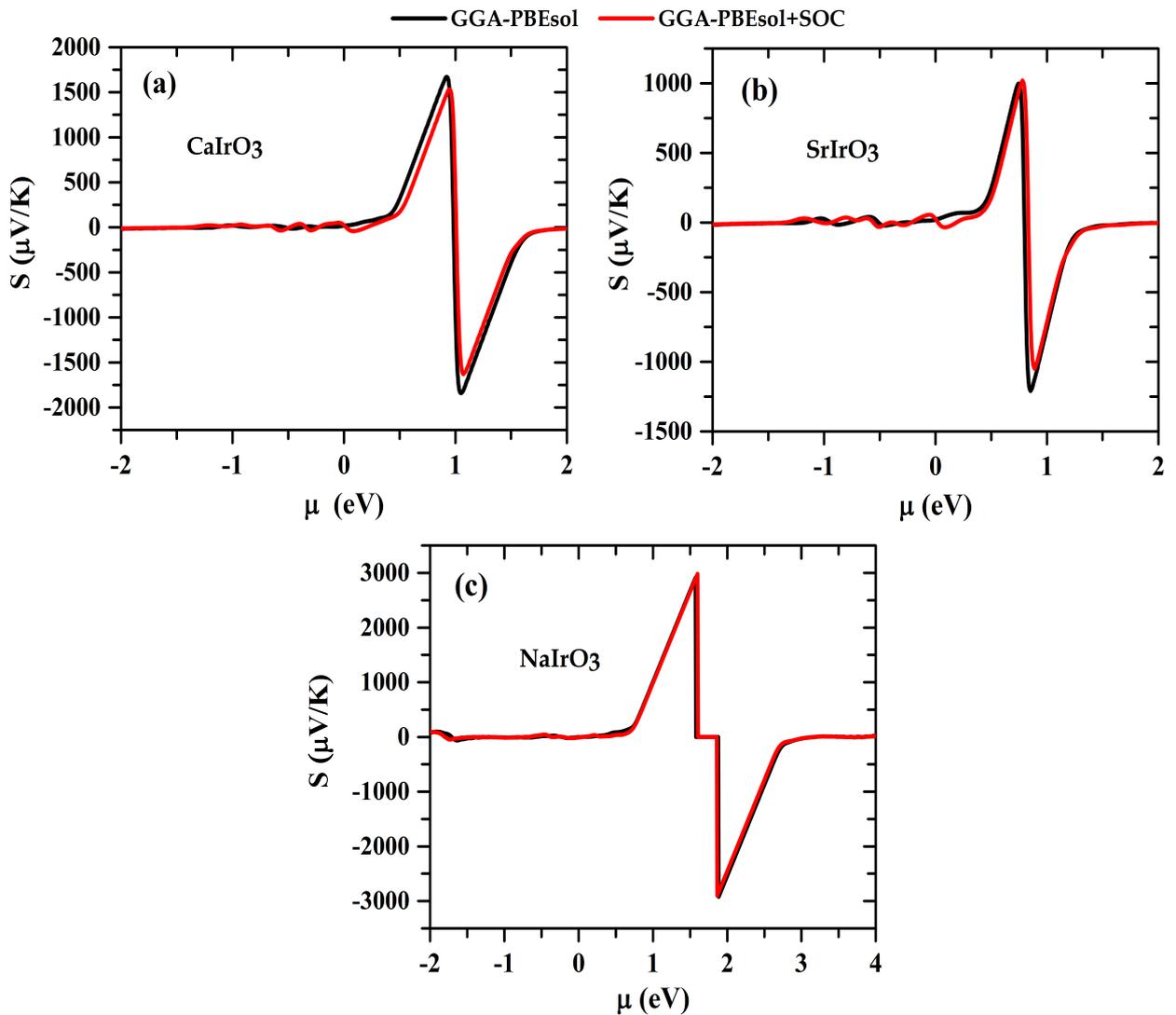


FIGURE 4.16 – Variation du coefficient de Seebeck (S) en fonction du potentiel chimique (μ), à température ambiante. (a) Pv-CaIrO₃; (b) Pv-SrIrO₃; (c) pPv-NaIrO₃.

4.6.2 Conductivité électrique(σ)

Dans la figure 4.17, nous avons tracé les variations, à température ambiante, de la conductivité électrique divisée par le temps de relaxation (σ/τ) en fonction du potentiel chimique (μ), sans et avec SOC, entre -2 et 2 eV pour Pv-CaIrO₃ et Pv-SrIrO₃ et entre -2 et 4 eV pour pPv-NaIrO₃. La valeur maximale de la conductivité électrique, calculée sans et avec SOC, est observée dans le domaine de dopage de type p pour CaIrO₃ et NaIrO₃ et de type n pour SrIrO₃. Les calculs sans et avec SOC montrent que σ/τ est nulle lorsque μ est compris entre 0.45 et 1.51 eV pour CaIrO₃, entre 0.50 et 1.30 eV pour SrIrO₃ et entre 0.79 et 2.70 eV pour NaIrO₃. En dehors de ces intervalles, les trois matériaux présentent une bonne conductivité électrique. Dans les régions où le potentiel chimique est négatif, la conductivité électrique diminue avec l'inclusion du couplage spin-orbite.

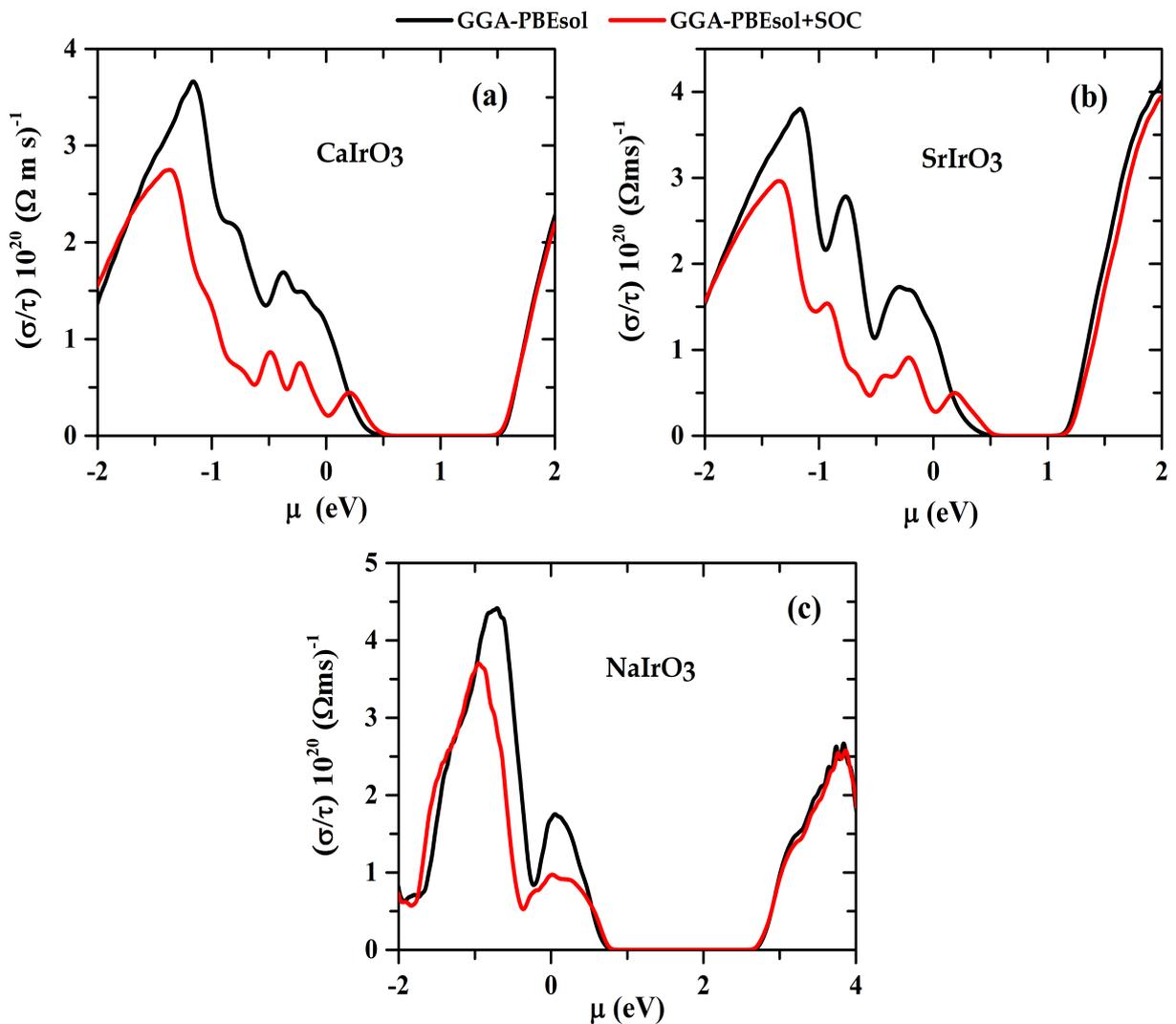


FIGURE 4.17 – Variation de la conductivité électrique divisée par le temps de relaxation (σ/τ) en fonction du potentiel chimique (μ), à température ambiante. (a) Pv-CaIrO₃; (b) Pv-SrIrO₃; (c) pPv-NaIrO₃.

4.6.3 Conductivité thermique (k)

La conductivité thermique (k) d'un matériau renseigne sur sa capacité à conduire la chaleur. Elle exprime la quantité de chaleur transférée par unité de surface et de temps sous un gradient de température de 1 kelvin par mètre. Elle est généralement mesurée en watts par kelvin-mètre ($\text{W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$). La conductivité thermique k d'un solide peut s'écrire comme suit :

$$k = k_e + k_l \quad (4.26)$$

où k_e est la contribution des porteurs de charge (électrons ou trous) et k_l est la contribution des vibrations du réseau (phonons). k_e est liée directement à la concentration des porteurs de charge n , à leur mobilité μ et à la température T :

$$k_e = ne\mu LT \quad (4.27)$$

où L est le *facteur de Lorentz* dont la valeur dépend du matériau considéré et de la température. Dans les métaux, la conductivité thermique électronique k_e est prépondérante. Soulignons que le code BoltzTraP [42] ne calcule que la contribution k_e .

Les variations de la conductivité thermique électronique divisée par le temps de relaxation (k_e/τ) de Pv-CaIrO₃, Pv-SrIrO₃ et pPv-NaIrO₃ en fonction du potentiel chimique μ , à la température ambiante, calculées sans et avec SOC, sont représentées sur la figure 4.18. k_e/τ est nulle lorsque μ est compris entre 0.48 et 1.42 eV pour CaIrO₃, entre 0.51 et 1.06 eV pour SrIrO₃ et entre 0.85 et 2.60 eV pour NaIrO₃. Dans ces intervalles, les matériaux considérés peuvent avoir une efficacité thermoélectrique élevée et des valeurs du facteur de mérite maximales. De même que pour la conductivité électrique, la valeur maximale de k_e/τ , calculée sans et avec SOC, est observée dans le domaine de dopage de type p pour CaIrO₃ et NaIrO₃ et de type n pour SrIrO₃.

La valeur maximale de k_e/τ , calculée sans SOC, dans la région de type p est égale à 25.71, 26.70 et 31.78 ($10^{14} \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{s}^{-1}$) pour CaIrO₃, SrIrO₃ et NaIrO₃, respectivement. Calculée avec SOC, elle est égale à 19.52, 21.00 et 26.14 ($10^{14} \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{s}^{-1}$), respectivement. Dans la région de type n , les courbes de variation de k_e/τ obtenues sans et avec SOC sont pratiquement similaires. La valeur maximale de k_e/τ , calculée sans SOC, dans la région de type n est égale à 16.14, 30.00 et 19.66 ($10^{14} \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{s}^{-1}$) pour CaIrO₃, SrIrO₃ et NaIrO₃, respectivement.

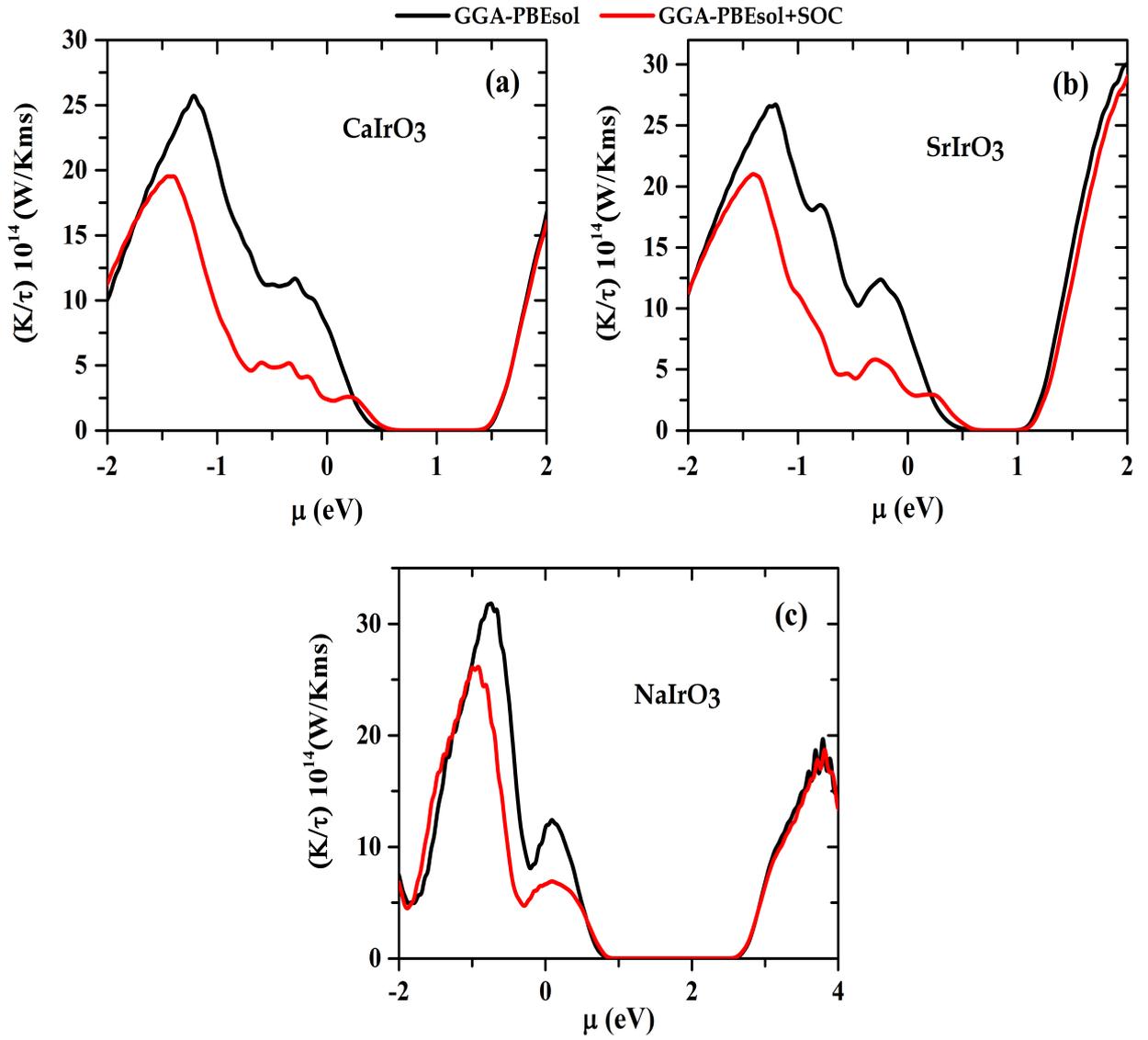


FIGURE 4.18 – Variation de la conductivité thermique divisée par le temps de relaxation (k_e/τ) en fonction du potentiel chimique (μ), à température ambiante. (a) Pv-CaIrO₃; (b) Pv-SrIrO₃; (c) pPv-NaIrO₃.

4.6.4 Facteur de puissance (PF)

Le facteur de puissance (PF) est un bon indicateur pour évaluer les performances d'un matériau thermoélectrique. PF dépend de deux paramètres, le coefficient de Seebeck (S) et la conductivité électrique (σ) :

$$PF = S^2\sigma \quad (4.28)$$

Paradoxalement, PF et σ varient de manières opposées. PF est élevé pour les matériaux présentant une faible concentration de porteurs de charges tandis que est élevée pour les matériaux présentant une forte concentration de porteurs de charges.

La figure 4.19 illustre la variation du facteur de puissance divisé par le temps de relaxation ($S^2\sigma/\tau$) de CaIrO_3 , SrIrO_3 et NaIrO_3 en fonction du potentiel chimique (μ), à la température ambiante, calculée sans et avec SOC. Pour les trois matériaux, les courbes de PF obtenues sans SOC présentent des maxima plus élevés que ceux des courbes avec SOC. Pour CaIrO_3 et SrIrO_3 (resp. NaIrO_3), les courbes de PF une indiquent une performance thermoélectrique dans la région de type n (type p) meilleure que dans la région de type p (type n).

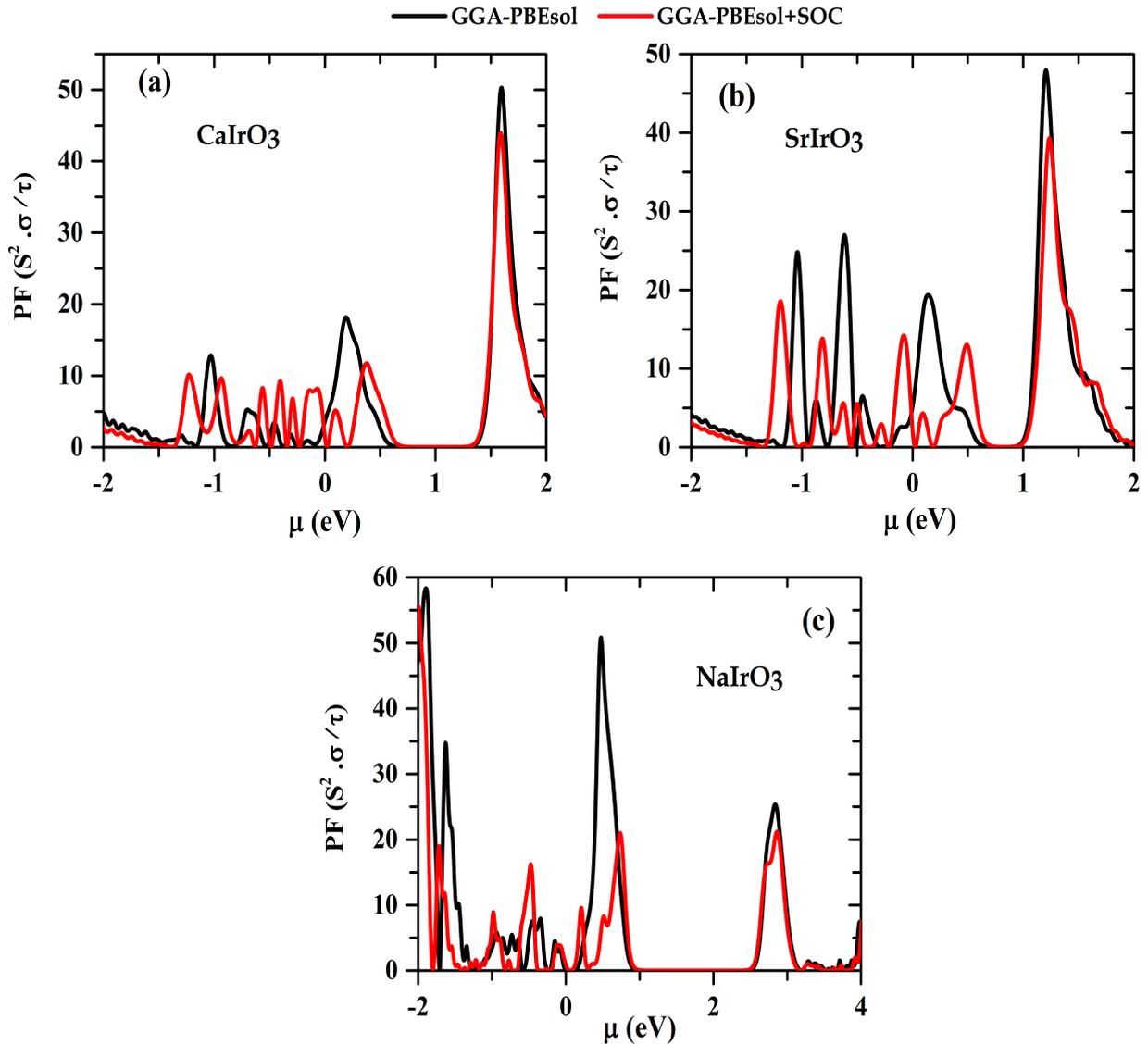


FIGURE 4.19 – Variation du facteur de puissance thermoélectrique $S^2(\sigma/\tau)$ (en $10^{14} \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) en fonction du potentiel chimique (μ), à température ambiante. (a) Pv- CaIrO_3 ; (b) Pv- SrIrO_3 ; (c) pPv- NaIrO_3 .

4.6.5 Facteur de mérite (ZT)

La performance d'un dispositif thermoélectrique peut être décrite par le *facteur de mérite* (ZT) [44], quantité sans dimension liée au coefficient de Seebeck, à la conductivité électrique, à la température absolue et à la conductivité thermique par la relation suivante :

$$ZT = S^2 \sigma T / k_e \quad (4.29)$$

Un coefficient de Seebeck et une conductivité électrique élevés et une conductivité thermique faible permettent d'obtenir un facteur de mérite ZT fort. ZT supérieur ou égal à l'unité indique un rendement thermoélectrique élevé [45, 46].

La figure 4.20 montre les variations du facteur de mérite (ZT) de Pv-CaIrO₃, Pv-SrIrO₃ et pPv-NaIrO₃ en fonction du potentiel chimique (μ), à température ambiante, sans et avec SOC. Les valeurs maximales de ZT sont observées dans la région de type n ($\mu > 0$). Les deux approximations donnent des courbes similaires, avec une valeur de ZT autour de l'unité : 1.00 pour CaIrO₃, 0.98 pour SrIrO₃ et 1.00 pour NaIrO₃. Ce qui indique que Pv CaIrO₃, Pv SrIrO₃ et pPv NaIrO₃ sont de bons candidats pour les dispositifs thermoélectriques. Les valeurs de ZT tendent vers zéro en dehors des intervalles du potentiel chimique suivants : 0.04 à 2.00 eV pour CaIrO₃, 0.08 à 1.66 eV pour SrIrO₃ et 0.17 à 3.10 eV pour NaIrO₃.

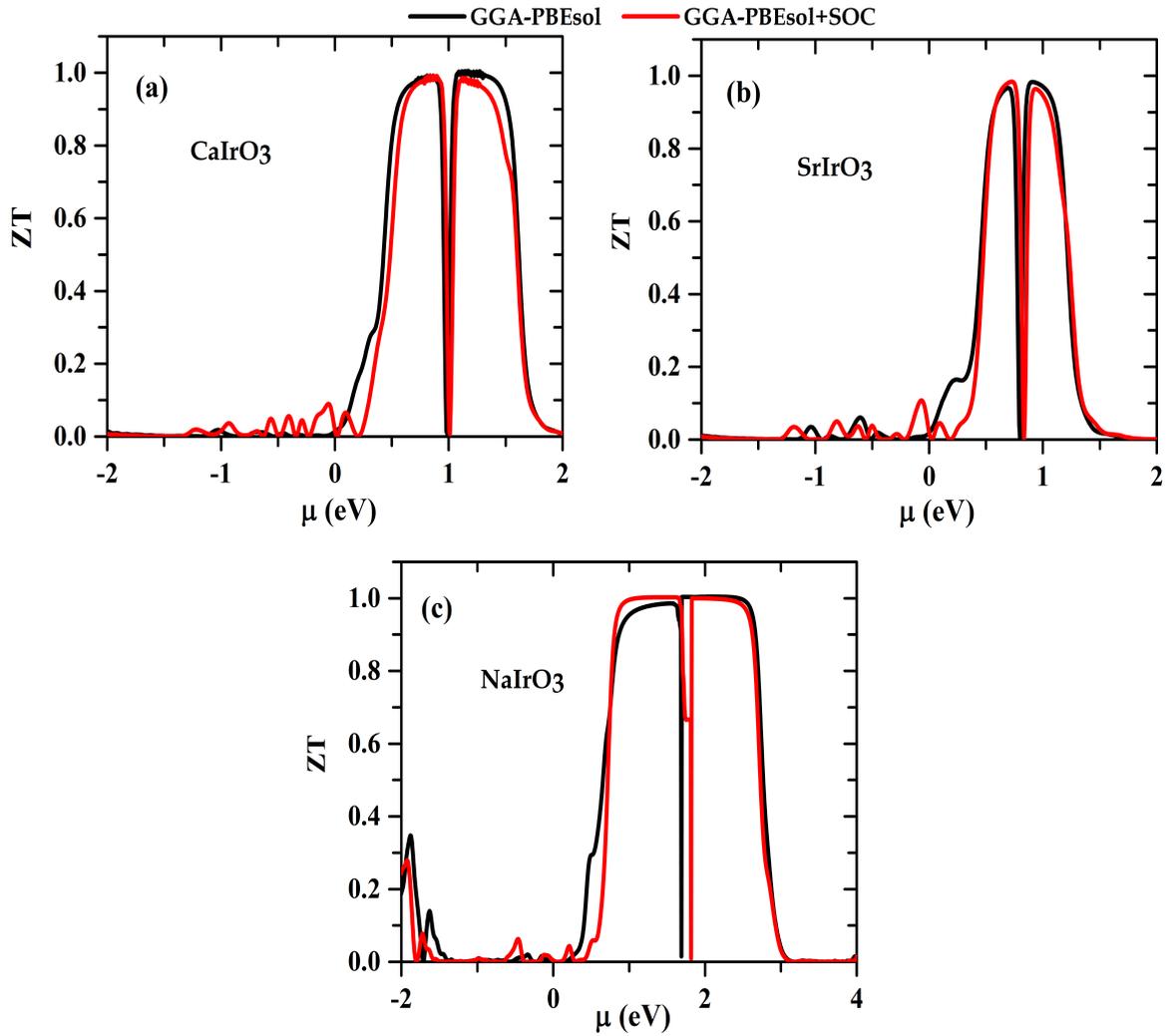


FIGURE 4.20 – Variation du facteur de mérite (ZT) en fonction du potentiel chimique (μ), à température ambiante. (a) Pv-CaIrO₃; (b) Pv-SrIrO₃; (c) pPv-NaIrO₃.

4.7 Propriétés thermodynamiques

L'étude des propriétés thermodynamiques est très importante pour obtenir des informations sur le comportement thermodynamique des matériaux, en particulier pour leurs applications dans des conditions de hautes pressions et/ou de hautes températures. Pour étudier les propriétés thermodynamiques, nous avons appliqué le *modèle quasi-harmonique de Debye* mis en œuvre dans le programme Gibbs [47]. Un ensemble de points de données $\{V, E(V)\}$ a été utilisé pour obtenir des propriétés macroscopiques en fonction de la température et de la pression à partir des relations thermodynamiques standards. Nos calculs ont été effectués en utilisant l'approximations GGA-PBEsol.

Dans ce paragraphe, nous présentons et discutons nos calculs des propriétés thermodynamiques de Pv-CaIrO₃, Pv-SrIrO₃ et pPv-NaIrO₃. Nous avons calculé la capacité

calorifique à pression constante (C_P), la capacité calorifique à volume constant (C_V), le coefficient de dilatation thermique (α), la température de Debye (θ_D) et l'entropie (S). Nous nous sommes également intéressés à l'étude des effets de la pression et de la température sur ces propriétés thermodynamiques. Les paramètres thermodynamiques ont été calculés à des pressions de 0 à 35 GPa pour CaIrO_3 et NaIrO_3 et de 0 à 25 GPa pour SrIrO_3 et dans une gamme de températures entre 0 à 1200 K.

Dans le modèle quasi-harmonique de Debye, la *fonction de non-équilibre de Gibbs* peut être écrite sous la forme :

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{vib}(\theta_D, T) \quad (4.30)$$

où $E(V)$ est l'énergie totale par maille élémentaire, PV correspond à la constante de pression hydrostatique, θ_D est la température de Debye et $A_{vib}(\theta_D, T)$ est l'énergie libre de Helmholtz qui peut s'écrire :

$$A_{vib}(\theta_D, T) = nkT \left[\frac{9\theta_D}{8T} + 3 \ln \left(1 - e^{-\theta_D/T} \right) - D(\theta_D/T) \right] \quad (4.31)$$

où $D(\theta_D/T)$ représente l'*intégrale de Debye* et n est le nombre d'atomes par unité de formule.

Les propriétés macroscopiques telles que la capacité calorifique à volume constant (C_V), l'entropie (S) et le coefficient de dilatation thermique (α) sont déduites à partir des relations thermodynamiques standards :

$$C_V = 3nk \left[4D \left(\theta_D/T \right) - \frac{3\theta_D/T}{e^{\theta_D/T} - 1} \right] \quad (4.32)$$

$$S = nk \left[4D \left(\theta_D/T \right) - 3 \ln \left(1 - e^{-\theta_D/T} \right) \right] \quad (4.33)$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (4.34)$$

où γ est le paramètre de Grüneisen, défini par :

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta_D(V)}{d \ln V} \quad (4.35)$$

et B_T est le module de compression isotherme, donné par la relation :

$$B_T(P, T) = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right) = V \left[\frac{\partial^2 G^*(V, P, T)}{\partial^2 V^2} \right] \quad (4.36)$$

4.7.1 Capacité calorifique à volume constant (C_V) et capacité calorifique à pression constante (C_P)

Lorsqu'on fournit de la chaleur à un matériau, on augmente principalement sa température. La capacité calorifique d'un matériau est une mesure de la quantité de chaleur stockée par le matériau. Elle donne un aperçu des propriétés vibratoires du matériau, propriétés essentielles pour certaines applications technologiques. C'est une grandeur extensive : plus la quantité de matière est importante, plus la capacité calorifique est grande.

Nous présentons dans la figure 4.21 les variations de la capacité calorifique à volume constant (C_V) de Pv-CaIrO₃, Pv-SrIrO₃ et pPv-NaIrO₃ en fonction de la température, à différentes pressions. C_V présente des caractéristiques similaires pour les trois matériaux. A basses températures ($T < 400$ K), C_V augmente considérablement avec la température. Ceci est dû à l'approximation anharmonique. C_V est proportionnelle à T^3 , suivant la relation simplifiée de Debye [48] :

$$C_V = \frac{12\Pi^4}{5}NK_B\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 = aT^3 \quad (4.37)$$

où N est le nombre d'Avogadro et K_B est la constante de Boltzmann. L'augmentation de C_V devient lente aux températures élevées ($T > 400$ K), jusqu'à atteindre la limite de Dulong-Petit [49]. Cette limite est égale à 122.48 J.mol⁻¹.K⁻¹ pour CaIrO₃, 123.19 J.mol⁻¹.K⁻¹ pour SrIrO₃ et 122.52 J.mol⁻¹.K⁻¹ pour NaIrO₃.

Nous montrons dans la figure 4.22 les variations de la capacité calorifique à pression constante (C_P) de Pv-CaIrO₃, Pv-SrIrO₃ et pPv-NaIrO₃ en fonction de la température, à différentes pressions. A basses températures, comme C_V , C_P croît rapidement avec la température. A hautes températures, C_P augmente lentement avec la température. A une température donnée, C_P diminue lorsque la pression augmente. A $T = 300$ K et $P = 0$ GPa, la valeur de C_P est égale à 105.55, 112.00 et 104.79 J.mol⁻¹.K⁻¹ pour CaIrO₃, SrIrO₃ et NaIrO₃, respectivement.

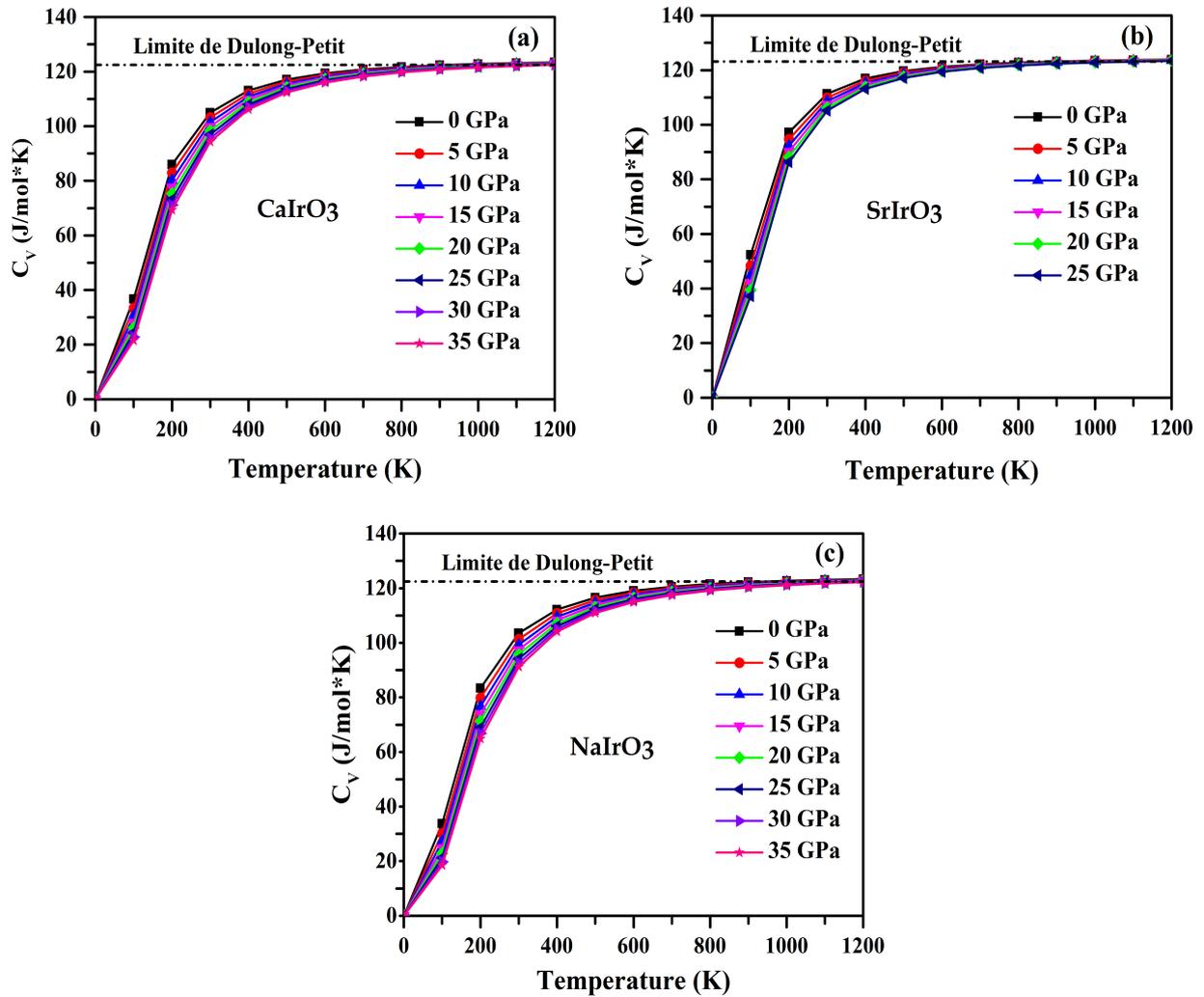


FIGURE 4.21 – Variations de la capacité calorifique à volume constant (C_V) en fonction de la température, à différentes pressions. (a) Pv- CaIrO_3 ; (b) Pv- SrIrO_3 ; (c) pPv- NaIrO_3 .

4.7.2 Coefficient de dilatation thermique (α)

La dilatation thermique est la tendance de la matière à changer de forme, de surface et de volume suite à un transfert thermique.

Nous présentons dans la figure 4.23 les variations du coefficient de dilatation thermique (α) de Pv- CaIrO_3 , Pv- SrIrO_3 et pPv- NaIrO_3 en fonction de la température, à différentes pressions. A basses températures ($T < 300 \text{ K}$), α augmente fortement avec la température. A $T > 300 \text{ K}$, le taux d'accroissement de α avec T devient modéré et presque constant (variation quasi-linéaire). Ceci est dû à la suppression de l'effet anharmonique. Le taux d'accroissement de α avec T diminue lorsque la pression augmente. A une température donnée, α diminue lorsque la pression croît. A $T = 300 \text{ K}$ et $P = 0 \text{ GPa}$, la valeur de α est égale à 0.83×10^5 , 0.89×10^5 et $1.78 \times 10^5 \text{ K}^{-1}$ pour CaIrO_3 , SrIrO_3 et NaIrO_3 , respectivement.

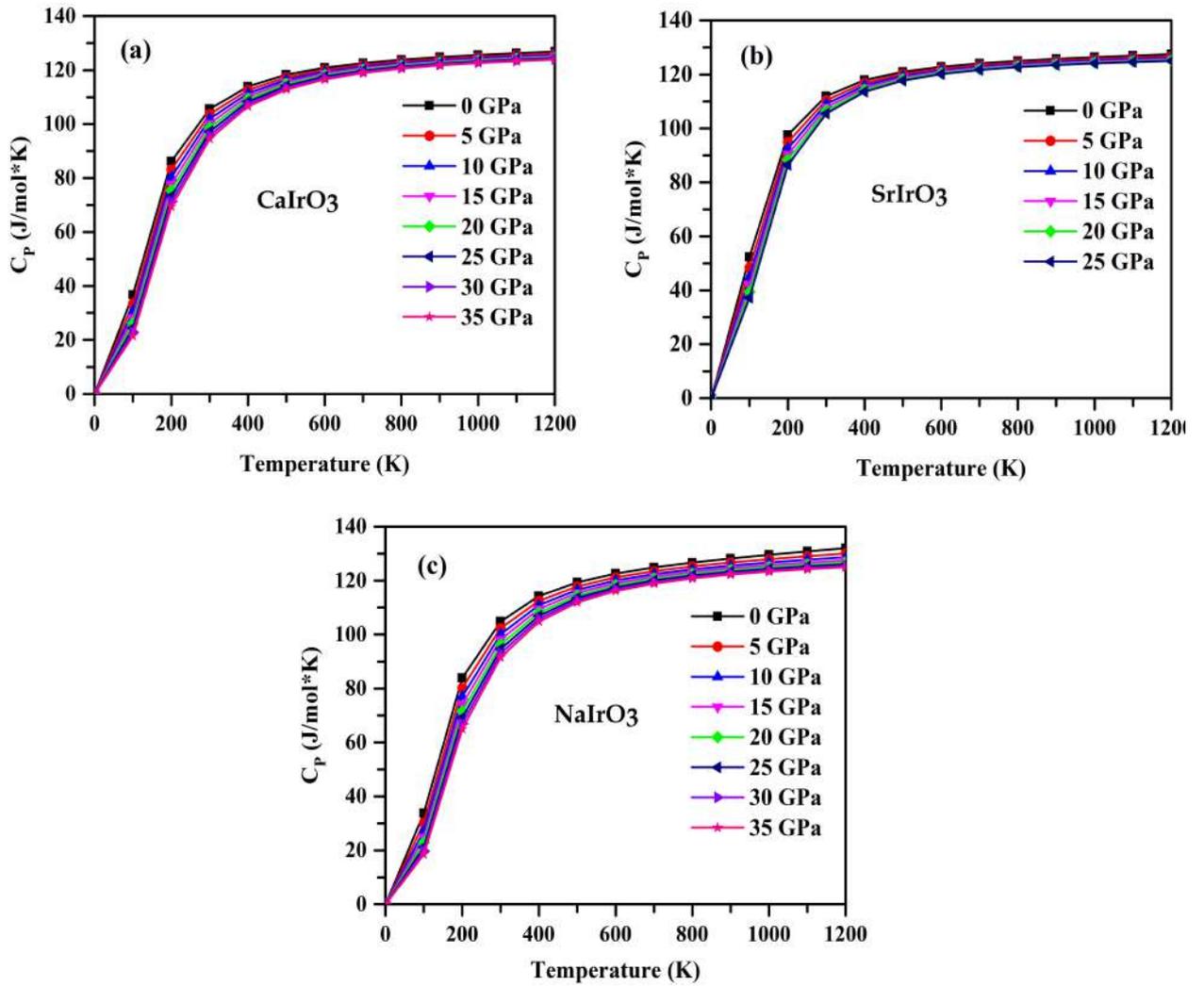


FIGURE 4.22 – Variations de la capacité calorifique à pression constante (C_p) en fonction de la température, à différentes pressions. (a) Pv-CaIrO₃; (b) Pv-SrIrO₃; (c) pPv-NaIrO₃.

4.7.3 Température de Debye (θ_D)

La température de Debye est un paramètre fondamental important de la physique des solides, étroitement lié à de nombreuses propriétés, telles que la capacité calorifique et la température de fusion [50]. Dans la théorie de Debye, la température de Debye θ_D est la température du mode de vibration normal le plus élevé d'un cristal, c'est-à-dire la température la plus élevée qui peut être atteinte grâce à une seule vibration normale. La température de Debye est donnée par :

$$\theta_D = \frac{h\nu_m}{k_B} \quad (4.38)$$

où h est la constante de Planck, k_B est la constante de Boltzmann et ν_m est la fréquence de Debye.

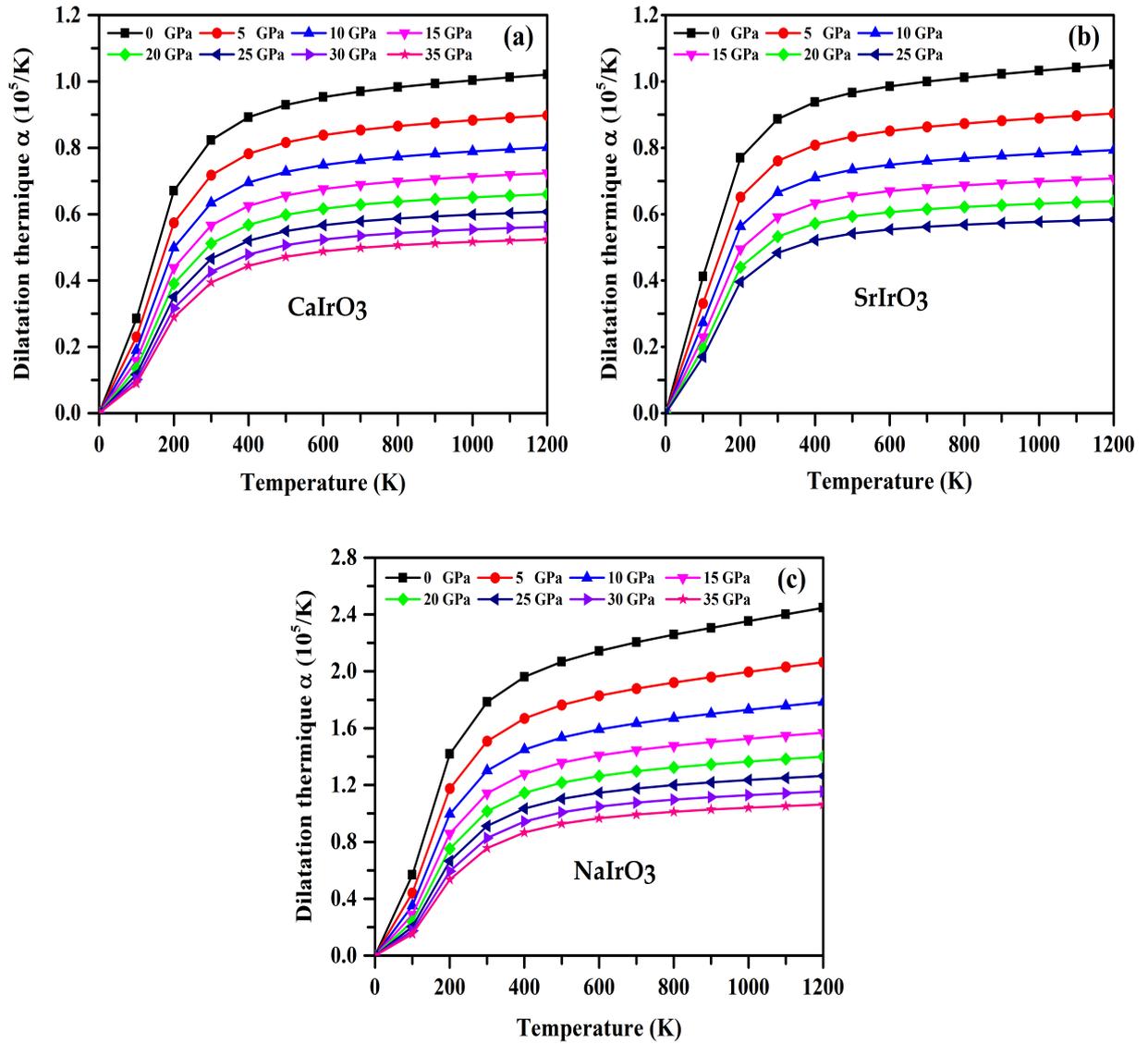


FIGURE 4.23 – Variations du coefficient de dilatation thermique (α) en fonction de la température, à différentes pressions. (a) Pv-CaIrO₃; (b) Pv-SrIrO₃; (c) pPv-NaIrO₃.

Nous montrons dans la figure 4.24 les variations la température de Debye (θ_D) de Pv-CaIrO₃, Pv-SrIrO₃ et pPv-NaIrO₃ en fonction de la température, à différentes pressions. θ_D est pratiquement constante entre 0 et 100 K. Au-dessus de 100 K, θ_D décroît quasi-linéairement lorsque la température augmente. A $T = 300$ K et $P = 0$ GPa, la valeur de θ_D est égale à 569.14, 459.41 et 594.73 K pour CaIrO₃, SrIrO₃ et NaIrO₃, respectivement.

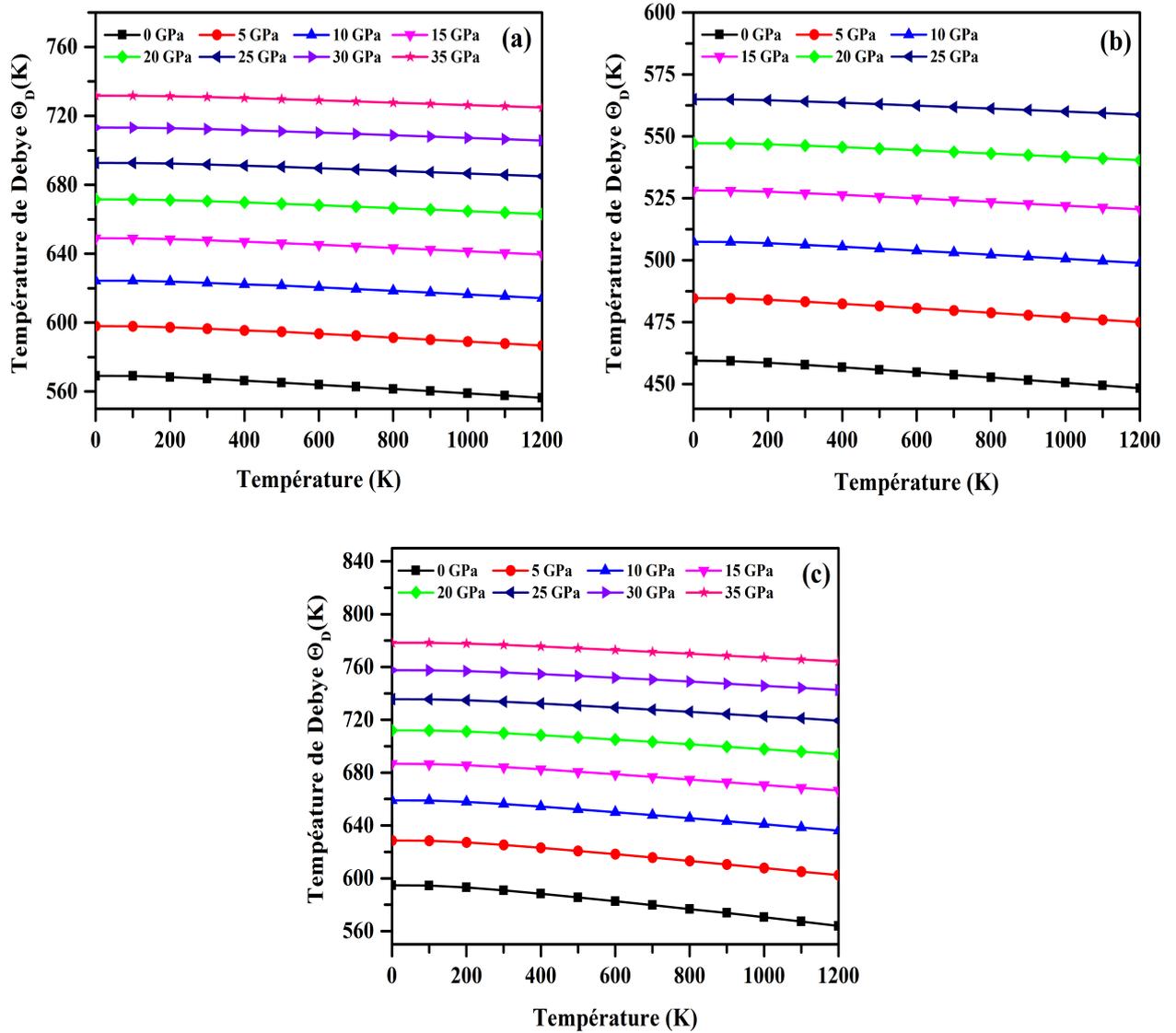


FIGURE 4.24 – Variations de la température de Debye (θ_D) en fonction de la température, à différentes pressions. (a) Pv-CaIrO₃; (b) Pv-SrIrO₃; (c) pPv-NaIrO₃.

4.7.4 Entropie (S)

La dispersion de l'énergie et de la matière est décrite par une fonction d'état appelée entropie et notée S . Sur une échelle microscopique, l'entropie peut être définie comme une mesure du désordre d'un système : plus l'entropie est élevée, plus le désordre est important.

Nous présentons dans la figure 4.25 les variations de l'entropie molaire de Pv-CaIrO₃, Pv-SrIrO₃ et pPv-NaIrO₃ en fonction de la température, à différentes pressions. L'entropie augmente rapidement avec la température. Elle obéit donc aux deuxième et troisième principes de la thermodynamique. A une température donnée, l'entropie diminue lorsque la pression croît. Les valeurs calculées de l'entropie molaire à $T = 300$

K et $P = 0$ GPa pour CaIrO_3 , SrIrO_3 et NaIrO_3 sont 97.29, 120.57 et 93.08 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, respectivement.

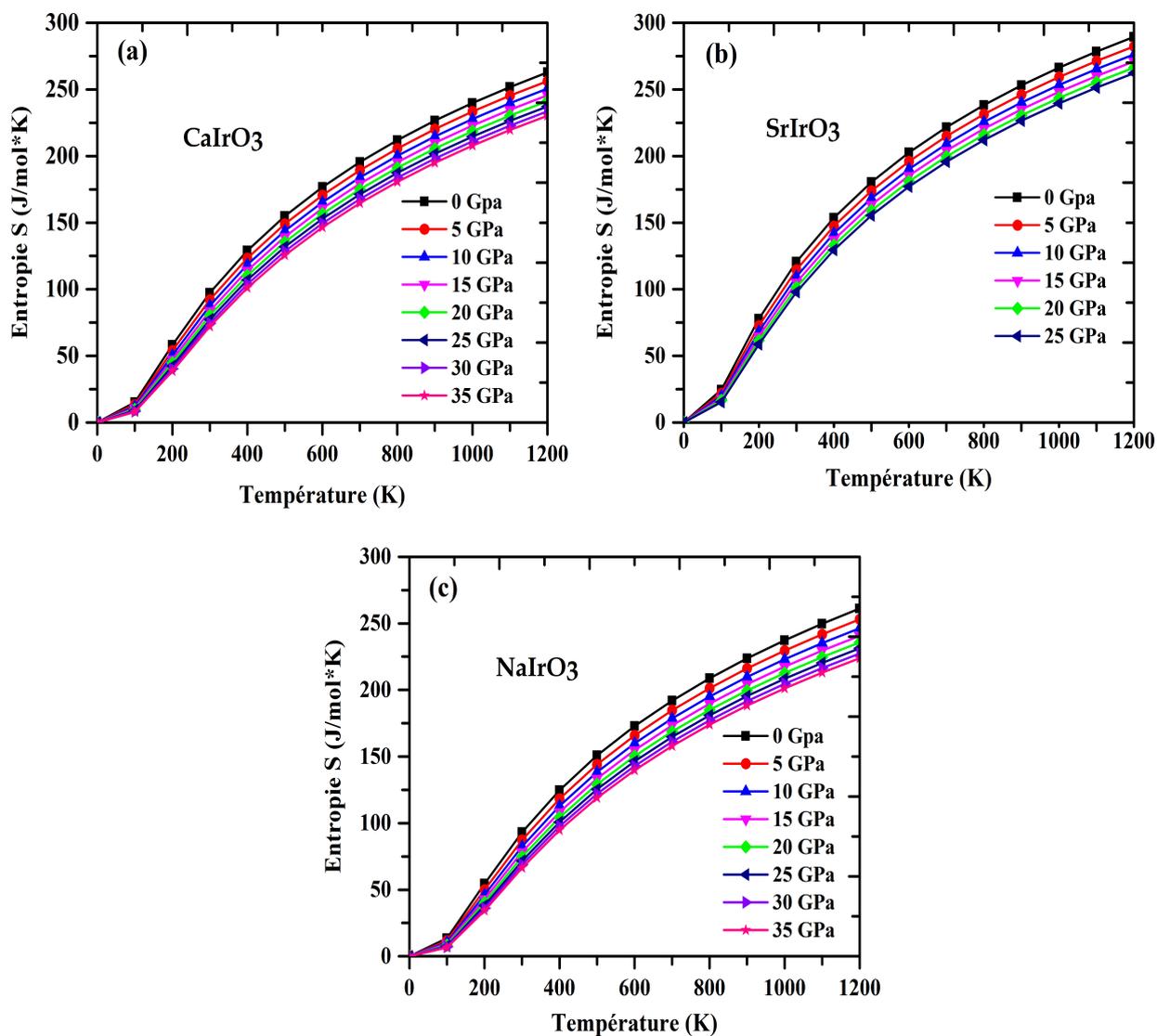


FIGURE 4.25 – Variations de l'entropie (S) en fonction de la température, à différentes pressions. (a) Pv- CaIrO_3 ; (b) Pv- SrIrO_3 ; (c) pPv- NaIrO_3 .

Bibliographie

- [1] D. Hirai, J. Matsuno, D. Nishio-Hamane, and H. Takagi, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 012104 (2015).
- [2] J.-G. Cheng, J.-S. Zhou, J.B. Goodenough, Y. Sui, Y. Ren, and M.R. Suchomel, *Phys. Rev. B.* **83**, 064401 (2011).
- [3] Y.F. Nie, P.D.C. King, C.H. Kim, M. Uchida, H.I. Wei, B.D. Faeth, J.P. Ruf, J.P.C. Ruff, L. Xie, X. Pan, C.J. Fennie, D.G. Schlom, and K.M. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 016401 (2015).
- [4] G. Zhao, L.X. Yang, Y. Yu, F.Y. Li, R.C. Yu, Z. Fang, L.C. Chen, and C.Q. Jin, *J. Appl. Phys.* **103**, 103706 (2008).
- [5] M. Bremholm, S.E. Dutton, P.W. Stephens, and R.J. Cava, *J. Solid. State. Chem.* **184**, 601 (2011).
- [6] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane, Wave+ Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Vienna University of Technology, 2001.
- [7] A. Yamamoto, H. Miyazaki, and T. Takeuchi, *J. Appl. Phys.* **115**, 023708 (2014).
- [8] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406 (2008).
- [9] F. Birch, *Phys. Rev.* **71**, 809 (1947).
- [10] F. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **30**, 244 (1944).
- [11] E. Dieulesaint et D. Royer, *Ondes élastiques dans les solides : Application au traitement du signal*, Masson, Paris, 1974.
- [12] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. Section A* **65**, 349 (1952).
- [13] S.F. Pugh, *Philos. Mag.* **45**, 823 (1954).
- [14] I. Johnston, *Solid state physics simulations*, Wiley, 1996.
- [15] E. Schreiber, O.L. Anderson, and N. Soga, *Elastic Constants and their Measurements*, McGraw-Hill, New York, 1973.
- [16] S.J. Moon, H. Jin, K.W. Kim, W.S. Choi, Y.S. Lee, J. Yu, G. Cao, A. Sumi, H. Funakubo, C. Bernhard, and T.W. Noh, *Phys. Rev. Lett.* **10**, 226402 (2008).
- [17] H. Wang, K.-Y. Meng, P. Zhang, J.T. Hou, J. Finley, J. Han, F. Yang, and L. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **114**, 232406 (2019).
- [18] R.O. Jones and O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 689 (1989).
- [19] Z.T. Liu, M.Y. Li, Q.F. Li, J.S. Liu, W. Li, H.F. Yang, Q. Yao, C.C. Fan, X.G. Wan, Z. Wang, and D.W. Shen, *Sci. Rep.* **6**, 30309 (2016).

- [20] T.J. Seebeck, *Ann. Phys.* **82**, 253 (1826).
- [21] J.C.A. Peltier, *Ann. Chim. Phys.* **56**, 371 (1834).
- [22] W. Thomson, *Proc. R. Soc. Edinb.* **3**, 91 (1851).
- [23] G. Magnus, *Ann. Phys.* **159**, 469 (1851).
- [24] L. Rayleigh, *Lond. Edinb. Dubl. Phil. Mag.* **20**, 361 (1885).
- [25] F. Kohlrausch, *Ann. Phys.* **306**, 132 (1900).
- [26] H. Diesselhorst, *Ann. Phys.* **306**, 312 (1900).
- [27] K. Sugihara, *Phys. Rev. B* **28**, 2157 (1983).
- [28] X. Wang and Z.M. Wang (eds.), *Nanoscale Thermoelectrics*, Springer International Publishing, Switzerland, 2014.
- [29] H.A. Rahnamaye Aliabad, M. Ghazanfari, I. Ahmad, and M.A. Saeed, *Comput. Mater. Sci.* **65**, 509 (2012).
- [30] G.J. Snyder and E.S. Toberer, *Nat. Mater.* **7**, 105 (2008).
- [31] D. Guo, C. Hu, Y. Xi, and K. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **117**, 21597 (2013).
- [32] Q. Zhang, F. Cao, W. Liu, K. Lukas, B. Yu, S. Shen, C. Opeil, D. Broido, G. Chen, and Z. Ren, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 10031 (2012).
- [33] Y. Pan, G. Hong, S.N. Raja, S. Zimmermann, M.K. Tiwari, and D. Poulikakos, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 093102 (2015).
- [34] T. Gunst, T. Markussen, A.-P. Jauho, and M. Brandbyge, *Phys. Rev. B* **84**, 155449 (2011).
- [35] J. Lim, K. Hippalgaonkar, S.C. Andrews, A. Majumdar, and P. Yang, *Nano Lett.* **12**, 2475 (2012).
- [36] C. Goupil, W. Seifert, K. Zabrocki, E. Müller, and G.J. Snyder, *Entropy* **13**, 1481 (2011).
- [37] L.D. Hicks and M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **47**, 12727 (1993).
- [38] L.D. Hicks and M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **47**, 16631 (1993).
- [39] N. Keawprak, R. Tu, and T. Goto, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **117**, 466 (2009).
- [40] A. Biswas, K.-S. Kim, and Y.H. Jeong, *J. Appl. Phys.* **116**, 213704 (2014).
- [41] J.H. Gruenewald, J. Nichols, J. Terzic, G. Cao, J.W. Brill, S.S. Ambrose Seo, *J. Mater. Res.* **29**, 2491 (2014).
- [42] G.K.H. Madsen and D.J. Singh, *Comput. Phys. Commun.* **175**, 67 (2006).
- [43] J.-C. Zheng, *Front. Phys. China* **3**, 269 (2008).
- [44] J.-H. Lee, J. Wu, and J.C. Grossman, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 016602 (2010).

- [45] O. Rabin, Y.-M. Lin, and M.S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 81 (2001).
- [46] T. Takeuchi, *Mater. Trans.* **50**, 2359 (2009).
- [47] M.A. Blanco, E. Francisco, and V. Luana, *Comput. Phys. Commun.* **158**, 57 (2004).
- [48] P. Debye, *Ann. Phys.* **344**, 789 (1912).
- [49] A.T. Petit and P.L. Dulong, *Ann. Chim. Phys.* **10**, 395 (1819) 395.
- [50] P. Ravindran, L. Fast, P.A. Korzhavyi, B. Johansson, J. Wills, and O. Eriksson, *J. Appl. Phys.* **84**, 4891 (1998).

Conclusion générale

Dans le présent travail, nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques, électroniques, thermoélectriques et thermodynamiques des pérovskites orthorhombiques $M\text{IrO}_3$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Na}$) en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel total (FP-LAPW), implémentée dans le code WIEN2K. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité dans le cadre de l'approximation GGA-PBEsol, version améliorée de l'approximation du gradient généralisé. En raison de la présence de Ir-élément de transition lourd - dans nos composés, nous avons ajouté la correction du couplage spin-orbite.

Les paramètres structuraux de CaIrO_3 et SrIrO_3 calculés avec l'approximation GGA-PBEsol+SOC sont en excellent accord avec les calculs expérimentaux. Pour NaIrO_3 , les paramètres structuraux obtenus avec la GGA-PBEsol sont en meilleur accord avec l'expérience que ceux obtenus avec GGA-PBEsol+SOC.

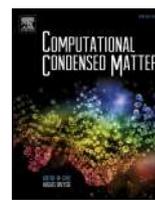
Les valeurs calculées des constantes élastiques C_{ij} obéissent aux critères de stabilité des cristaux orthorhombiques, ce qui indique que CaIrO_3 , SrIrO_3 et NaIrO_3 sont mécaniquement stables. Nous avons également calculé le module de compressibilité B , le module de cisaillement G , les coefficients d'anisotropie A_1 , A_2 et A_3 , le module de Young E et le coefficient de Poisson. SrIrO_3 et NaIrO_3 ont une forte anisotropie suivant le plan (001) comparativement aux plans (100) et (010). CaIrO_3 a une forte anisotropie suivant le plan (100) comparativement aux plans (010) et (001). A partir de la valeur du rapport B/G , nous concluons que CaIrO_3 , SrIrO_3 et NaIrO_3 sont des matériaux ductiles. Malheureusement, il n'existe aucune donnée théorique sur les propriétés élastiques de CaIrO_3 , SrIrO_3 et NaIrO_3 . Aussi, nos résultats peuvent être considérés comme des premières prédictions théoriques.

Le calcul de la structure de bandes indique que CaIrO_3 et SrIrO_3 ont un comportement semimétallique et que le composé post-pérovskite NaIrO_3 a un comportement métallique. Le caractère semimétallique de SrIrO_3 est dû à l'existence du croisement

avec le niveau de Fermi de bandes d'électrons et de trous autour des points de symétrie U et R, respectivement. Pour CaIrO_3 , le comportement semimétallique est dû à la présence de points de Dirac autour du niveau de Fermi entre les directions (Y- Γ) et (R-T).

Nous avons calculé les propriétés thermoélectriques de CaIrO_3 , SrIrO_3 et NaIrO_3 , telles que le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique, la conductivité thermique, le facteur de puissance et le facteur de mérite, sans et avec le couplage spin-orbite. Les valeurs négatives du coefficient de Seebeck, pour les trois composés, sont supérieures, en valeur absolue, aux valeurs positives. Ceci indique que CaIrO_3 , SrIrO_3 et NaIrO_3 sont des matériaux de *type n*. L'inclusion du couplage spin-orbite diminue les valeurs des paramètres thermoélectriques. La valeur du facteur de mérite ZT est proche de l'unité pour CaIrO_3 , SrIrO_3 et NaIrO_3 . Ceci indique que ces composés sont de bons candidats pour les applications thermoélectriques.

Nous avons calculé les capacités calorifiques C_V et C_P , le coefficient de dilatation thermique α , la température de Debye Θ_D et l'entropie S de CaIrO_3 , SrIrO_3 et NaIrO_3 , en nous basant sur le modèle quasi-harmonique de Debye, implémenté dans le programme Gibbs. Nous avons également étudié les effets de la température et de la pression sur ces propriétés thermodynamiques. Nous observons que α et S augmentent avec la température. L'entropie S obéit aux deuxième et troisième principes de la thermodynamique. La température de Debye Θ_D décroît linéairement lorsque la température augmente.



Structural, mechanical, electronic structure and thermoelectric properties of Dirac semimetallic SrIrO₃ compound: A first-principles study

N. Marbough^{a,*}, M. Driss Khodja^a, A. Boudali^a, S. Chibani^b, A. Bentayeb^b

^a Laboratory of Physico-Chemical Studies, University of Saïda Dr. Tahar Moulay, 20000, Saïda, Algeria

^b Technology Laboratory of Communication, University of Saïda Dr. Tahar Moulay, 20000, Saïda, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 May 2019

Received in revised form

3 July 2019

Accepted 4 July 2019

Keywords:

Perovskite

FP-LAPW

Exchange–correlation

Spin orbit coupling

ABSTRACT

Structural, mechanical, electronic and thermoelectric properties of the Strontium iridate perovskite SrIrO₃ have been examined within the density functional theory based on the full potential-linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method as implemented in the WIEN2K code. For exchange–correlation potentials, we have used the revised Perdew–Burke–Ernzerhof generalized gradient approximation (GGA–PBEsol) without and with spin–orbit coupling correction (SOC). The calculated lattice parameters are consistent with the experimental data. In the investigation of the elastic properties of SrIrO₃, the obtained elastic constants denote that SrIrO₃ is mechanically stable and ductile. The electronic band structure calculations of SrIrO₃ indicate that our compound has a semimetallic character. In addition, the study of thermoelectric properties at room temperature, using semi-classical Boltzmann transport theory, reveals that SrIrO₃ is *n*-type material. Our results are compared with previous theoretical and experimental data.

© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

Contents

1. Introduction	1
2. Computational details	2
3. Results and discussion	2
3.1. Structural properties	2
3.2. Mechanical properties	3
3.3. Electronic properties	4
3.4. Thermoelectric properties	5
4. Conclusion	6
References	6

1. Introduction

MIrO₃ (M = Na, Ca, Sr, and Ba) compounds are important systems of oxide iridates. Since Ir is 5d element, the metallic ground states can be expected, but MirO₃ are found to be Mott insulators or

semimetals, resulted by the large SOC [1–3]. NaIrO₃ has an orthorhombic post-perovskite structure of typical ABO₃ with the space group Cmcm, it is a Mott insulator [4]. CaIrO₃ with space group Pbnm is a perovskite, which is a paramagnetic semimetal [5], and BaIrO₃ is a weak ferromagnetic semiconductor [6]. An important study was performed by J. Matsuno et al., towards the design and the realization of topological phases in complex Ir oxides with very strong spin–orbit coupling [7]. The 5d oxide SrIrO₃ which, in the three-dimensional limit, was considered as a narrow-band

* Corresponding author.

E-mail address: nd.marbough@yahoo.fr (N. Marbough).

semimetal bordering a Mott transition due to a combination of strong SOC and electron correlations [8]. This combination was also observed in recent dynamical mean-field theory calculations, signifying that the enhancement of SOC by electronic interaction is a general feature of correlated electronic systems with SOC [9]. Otherwise, 4d and 5d TMOs were studied as weakly correlated wide band systems with largely diminished U due to delocalized 4d and 5d state [10]. Compared with 3d and 4d elements, the 5d ones are spatially more prolonged, which lead to lower on-site Coulomb repulsive interaction. Mott physics has been the foundation for understanding numerous intriguing physical properties of strongly correlated electron systems.

In the series of Ruddlesden-Proper, one family of iridates of $\text{Sr}_{n+1}\text{Ir}_n\text{O}_{3n+1}$, Sr_2IrO_4 ($n = 1$) and $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ ($n = 2$) are an antiferromagnetic $J_{\text{eff}} = 1/2$ Mott insulator and barely an insulator, respectively [11–20], and SrIrO_3 (SIO) for $n = \infty$ is a paramagnetic semimetal [21–25]. Sr_2IrO_4 and $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ were thoroughly investigated [26]. Moreover, previous study based on tight bonding pattern have been proposed that SrIrO_3 is an exotic semimetal [26]. Ahsan et al. [27] investigated the overall phase diagram of SrIrO_3 compound (space group Pbnm) for U vs SOC, they found that this compound has three phases, nonmagnetic metal/semimetal, magnetic metal, and magnetic insulator. Z. T. Liu et al. [26] have examined the electronic band structure of the SrIrO_3 compound by applying the combo of OMBE and in-situ ARPES, they have shown that the electron-like bands and the hole-like bands cross simultaneously the Fermi level, giving a semimetallic character of the SrIrO_3 compound.

In this work, we perform an investigation of the electronic band structure and thermoelectric properties of SrIrO_3 compound, through the calculated band dispersion of SrIrO_3 around Fermi level in 2D k space (k_x and k_y) with energy as the third dimension. Dirac semimetals are materials, where the valence and conduction bands touch close to the Fermi level with the linear energy dispersion around discrete points [28]. The present work is separated as follows: section 2 briefly introduces the computational implementations, including the details of the first-principles calculations. In section 3 structural, mechanical, electronic and thermoelectric properties of SrIrO_3 are presented and discussed. At the end, summarizes the main conclusions in the present work.

2. Computational details

Our calculations were performed by using the general full-potential linearized augmented plane-wave method of density functional theory DFT as incorporated in the WIEN2k code [29]. The exchange and correlation effects are calculated by the generalized gradient approximation with the revised Perdew-Burke-Ernzenh functional parameterization GGA-PBEsol [30], without and with SOC correction. The experimental lattice parameters [31], and the atomic positions were used to obtain the optimal parameters with the relaxed atomic positions. The SrIrO_3 compound crystallized in the orthorhombic structure of typical ABO_3 , with a unit cell of 20 atoms. In this structure, each Ir atom is connected by six atoms of oxygen, to create an octahedron, these octahedrons are connected by sharing corner oxygen. The energy between the core and valence states is -6.0 Ry, the accuracy of the calculation was up to 10^{-4} Ry for the energy, and the self-consistent potential was set to be $9 \times 9 \times 6$ k -mesh in the Brillouin zone. The plane wave cut-off parameter $R_{\text{MT}} \times K_{\text{max}}$ was selected to be 8. For the thermoelectric properties, we used a very dense k -mesh of $30 \times 30 \times 21$ k -points.

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

The structure of SrIrO_3 compound is orthorhombic with the space group Pbnm (#62) [31]. This structure was built by four Sr atoms occupy the 4c site (0.5085, 0.4901, 0.25), four Ir atoms occupies the 4b site (0.5, 0, 0), and the O atoms occupied both of the 4c site (0.506, 0.073, 0.25) and 8d site (0.292, 0.714, 0.044). Each Ir atom is connected by six atoms of oxygen to create an octahedron. The crystal structure of SrIrO_3 compound is illustrated in Fig. 1, where Sr, Ir and O atoms are distinguished as blue, violet and orange spheres, respectively. The computed total energies are fitted to the Birch-Murnaghan [32,33] equation of state, in order to determine the ground states properties such as the equilibrium lattice parameters, bulk modulus (B), and first pressure derivative of bulk modulus (B') of SrIrO_3 , using GGA-PBEsol. Due to the presence of heavy elements in our compound, we added the SOC correction to improve our calculations. Table 1 illustrates the obtained structural properties of SrIrO_3 compound, using the GGA-PBEsol without and with SOC calculations, with previous experimental data [31]. It is clear that there is an excellent agreement between our results of both calculations and the reported experimental data. The GGA-PBEsol results for lattice constants a and c , are 0.7% and 0.5 smaller than the previous experimental results, and 0.4% larger for b parameter. We can also see that the GGA-PBEsol + SOC underestimate the experiment lattice parameters a and c by 0.3% and 0.2% respectively, and overestimate b by 0.8%. In

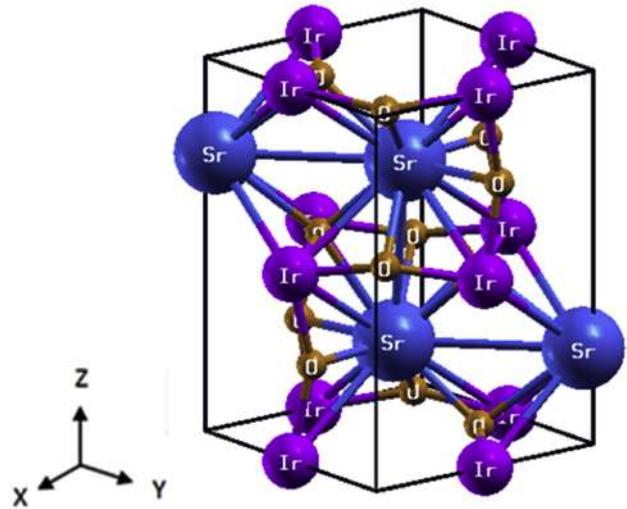


Fig. 1. Crystal structure of SrIrO_3 compound.

Table 1

The calculated equilibrium lattice parameters a , b , c (\AA), equilibrium volume (\AA^3), bulk modulus B (GPa), and its first pressure derivative B' , without and with spin orbit coupling (SOC) of SrIrO_3 compound.

Parameters	GGA-PBEsol	GGA-PBEsol + SOC	Experimental ^a
b/a	1.0168	1.0164	1.0052
c/a	1.4199	1.4191	1.4172
a	5.5251	5.5461	5.5634
b	5.6179	5.6370	5.5926
c	7.8450	7.8704	7.8846
V	243.5045	246.0551	245.3204
B	198.9730	193.4887	
B'	5.04523	5.01163	

^a Ref. 24.

both GGA-PBEsol and GGA-PBEsol + SOC approximations, the calculated internal parameters (X,Y,Z) of Sr, Ir, O (1) and O (2) atoms are in excellent agreement with the previous experimental results (Table 2).

3.2. Mechanical properties

To study the structural properties and the mechanical stability of material, the elastic properties play a principal role, these properties can be performed using the “stress–strain” relations. In this paper, the elastic constants C_{ij} are determined by applying the IR-elastic [34] method as incorporated in the WIEN2k code [29]. For the orthorhombic structure, there are 21 independent elastic constants C_{ij} , but the symmetry reduces this number to only nine independent elastic constants namely C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{44} , C_{55} , C_{66} , C_{12} , C_{13} and C_{23} . The stability conditions for orthorhombic crystal should satisfy the Born stability criteria [35]:

$$\begin{cases} (C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) > 0 \\ (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0 \\ (C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0 \\ C_{11} > 0, C_{22} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{55} > 0, C_{66} > 0 \\ (C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23}) > 0 \end{cases} \quad (1)$$

Table 3 displays the values of elastic constants for SrIrO₃ compound. The elastic constants of orthorhombic SrIrO₃ at 0 GPa satisfy all these stability conditions indicating that SrIrO₃ is mechanically stable. The SrIrO₃ compound is more compressible along (b) axis, due to that the C_{22} constant is lower than C_{11} and C_{33} .

Using the Voigt-Reuss-Hill method [36–38], and the elastic constants, we calculate other elastic parameters such as the bulk modulus (B), Shear modulus (G), Young's modulus (E) and Poisson's ratio ν of orthorhombic SrIrO₃ compound using the following equations:

$$G_V = \frac{1}{15} [C_{11} + C_{22} + C_{33} - C_{12} - C_{13} - C_{23} + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66})] \quad (2)$$

$$G_R = \frac{15}{4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - (S_{12} + S_{13} + S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})} \quad (3)$$

$$G = \frac{(G_R + G_V)}{2} \quad (4)$$

$$B_V = \frac{1}{9} [(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] \quad (5)$$

$$B_R = \frac{1}{S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23})} \quad (6)$$

$$B = \frac{(B_R + B_V)}{2} \quad (7)$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (8)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{6B + 2G} \quad (9)$$

Where G_V , G_R , B_V , and B_R are Voigt's shear modulus, Reuss's shear modulus, Voigt bulk modulus and Reuss bulk modulus respectively. And S_{ij} is the inverse matrix of the elastic constants matrix C_{ij} . The calculated bulk modulus, Young's modulus, shear modulus, and Poisson's ratio of SrIrO₃ are listed in Table 4. The bulk modulus of our compound is in accordance with that obtained through the fitting of Birch–Murnaghan equation of state. Young's modulus E is defined as the ratio of stress and strain, and used to give a measure of the stiffness of the solid [39]. According to Pugh criterion [40], the ratio (B/G) measures the brittleness or ductility of materials. If the B/G value is larger than 1.75, the compound is ductile, otherwise, the material is brittle. As shown in Table 4, the B/G value (3.59) of SrIrO₃ is larger than 1.75, indicating that SrIrO₃ is ductile.

The anisotropic factors are used to provide the degree of anisotropy of the compound. The anisotropic factor is expressed by A_1, A_2 and A_3 for (100), (010) and (001) shear planes, respectively [41]:

Table 2

Atomic positions obtained by relaxation, without and with spin orbit coupling (SOC) of SrIrO₃ compound.

Atoms	Site	GGA-PBEsol			GGA-PBEsol + SOC			Experimental ^a		
Sr	4c	0.4908	0.4566	0.25	0.4896	0.4534	0.25	0.5085	0.4901	0.25
Ir	4b	0.5	0	0	0.5	0	0	0.5	0	0
O1	4c	0.5789	0.0228	0.25	0.5809	0.0198	0.25	0.506	0.073	0.25
O2	8d	0.2949	0.7063	0.0402	0.2948	0.7065	0.0411	0.292	0.714	0.044

^a Ref. [24].

Table 3

Calculated nine independent elastic constants (in GPa) of orthorhombic perovskite SrIrO₃.

C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
235.741	171.908	154.259	221.335	160.760	314.541	70.675	49.177	70.507

Table 4

The calculated bulk, shear, Young's moduli (in GPa), Poisson's ratio based on VRH scheme, and the anisotropic factors A_1, A_2, A_3 of perovskite SrIrO₃ compound.

B_V	B_R	B	G_V	G_R	G	B/G	E	ν	A_1	A_2	A_3
193.941	190.927	192.434	57.050	50.155	53.602	3.590	147.143	0.372	1.169	0.917	2.490

$$A_1 = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}} \quad (10)$$

$$A_2 = \frac{4C_{55}}{C_{22} + C_{33} - 2C_{23}} \quad (11)$$

$$A_3 = \frac{4C_{66}}{C_{11} + C_{22} - 2C_{12}} \quad (12)$$

The anisotropic factors A_1 , A_2 , and A_3 , are calculated and listed in Table 4. The calculated A_1 , A_2 and A_3 of SrIrO₃ exhibit large anisotropy in (001) plane as compared to the other (100) and (010) planes. Unfortunately, there are no available theoretical or experimental data for the elastic properties of SrIrO₃ compound. For this reason, our work can be considered as a first theoretical prediction.

3.3. Electronic properties

For the purpose of understanding the electronic nature of the strontium iridium compound SrIrO₃, we calculate the energy band structure and density of states. The band structure is a crucial property in solid state physics, allowing us to explain better the electronic behavior of materials. At the outset, we calculate the band structure without and with SOC, along the high-symmetry points of the Brillouin zone as shown in Fig. 2 (a,b) respectively. Our calculations of the electronic band structure of SrIrO₃ without SOC show the existence of the electron-like bands around U and the hole-like bands around R cross simultaneously the Fermi level, giving a semimetallic character of the SrIrO₃ compound, and exhibit a Dirac node around the U point. Moreover, to understand the electronic properties of SrIrO₃, the band dispersions around U and R points in 2D k space are presented in Fig. 3. The band dispersions belong to the Z-U-R-T high-symmetry plane. Z. T. Liu et al. [26] have found that SrIrO₃ is semimetallic material, due to the

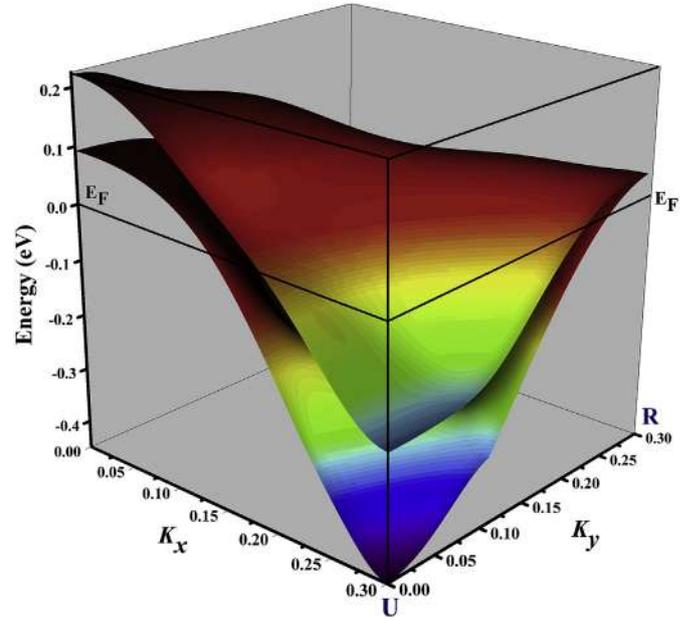


Fig. 3. Band dispersions of semimetallic SrIrO₃ compound around Fermi level in 2D k space (k_x and k_y).

existence of the intersection of the hole and electron-like bands around R and U(T) with the Fermi level, respectively. Our results of 2D-band dispersion, as illustrated in Fig. 3, bear a close resemblance to those of Z. T. Liu et al. [26].

In order to study the influence of SOC, the obtained band structures of SrIrO₃, calculated using GGA-PBEsol without and with SOC correction are compared. In this case, we applied this SOC correction to the Ir-5d wave functions of SrIrO₃ compound. It was observed that SOC separate between the valence band (VB) and

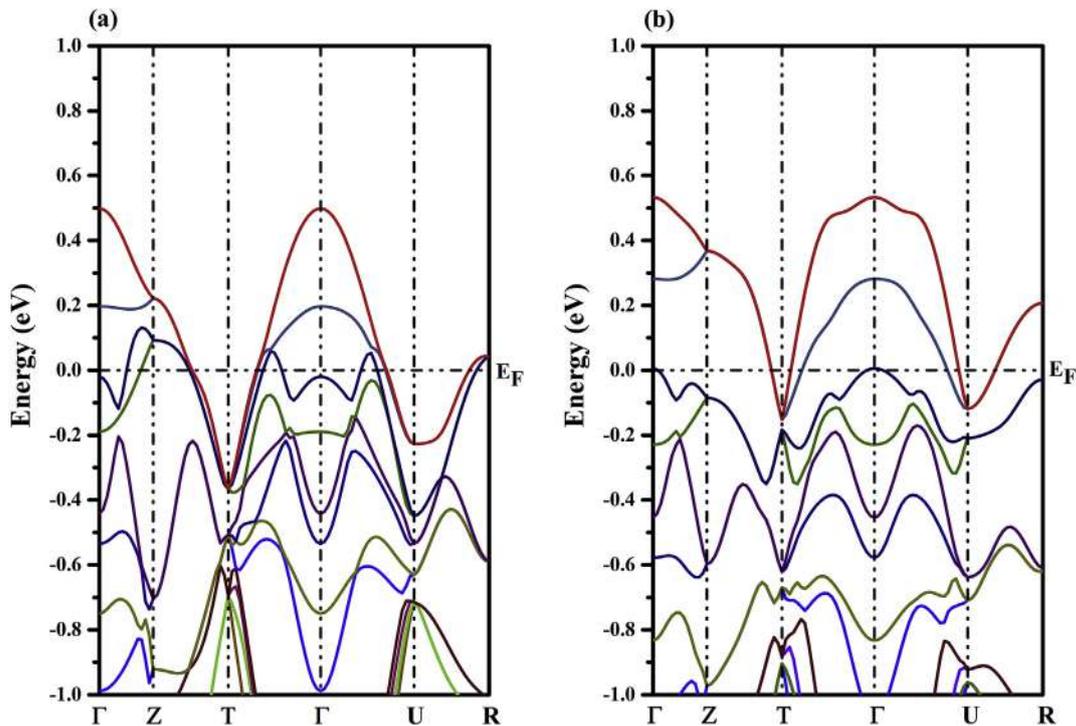


Fig. 2. The calculated band structure along high symmetry directions of the first Brillouin zone, using, (a) GGA-PBEsol and (b) GGA-PBEsol + SOC for the perovskite SrIrO₃.

conduction band (CB). Moreover, 2D node line semimetal possesses Dirac line nodes when SOC is neglected, and SOC opens a gap at the Dirac node line, leading to a 2D topological crystalline insulating state [42–44]. In 2D Dirac materials, strong SOC, for heavy-element compounds, is crucial for the related exotic features [45].

The partial and total densities of states without and with SOC are presented in Fig. 4 (a,b), respectively. The valence band region is divided into the two zones, which are low and high energy bands. Clearly, the low sets of valence bands ranging from -8 to -2 eV arise mainly from O-p and the intervention of Ir-d states. In the upper valence band (Vicinity the Fermi level), the contribution of the Ir-d states is more dominated as compared to that of the O-p states. This character is observed in the local density of states of Ir atom due to d orbital and exactly t_{2g} states ($d_{xy} + d_{xz} + d_{yz}$) as shown in Fig. 5. The conduction bands near the Fermi level are composed mostly of Ir-d, which shows the hybridization character with O-p. In the conduction region the contribution of Ir-d is more as compared to the Sr and O states, because the t_{2g} and e_g states are strongly hybridized, the result is no electronic gap between them.

3.4. Thermoelectric properties

The transport properties of SrIrO₃ compound are calculated utilizing the Boltzmann theory incorporated in the BoltzTraP code [46]. The expressions for the entire transport coefficients like Seebeck coefficient, electrical conductivity, thermal conductivity and figure of merit, relate to the electronic structure of the materials [47]. A material with excellent thermoelectric efficiency should possess high Seebeck coefficient and electrical conductivity, while keeping small thermal conductivity [48]. It is worthwhile to mention here that chemical potential is equal to Fermi energy only and only at $T = 0$ K [49]. The thermoelectric properties of perovskite SrIrO₃ such as Seebeck coefficient, electrical conductivity, thermal conductivity, power factor and figure of merit against chemical potential at room temperature are calculated without and with SOC.

Fig. 6 (b) shows the calculated Seebeck coefficient as a function of chemical potential in the range of -2 to 2 eV at 300 K for SrIrO₃ compound. The Seebeck coefficient gives a high value between 0.38 and 1.30 eV. As we know, the n -type region is due to the negative

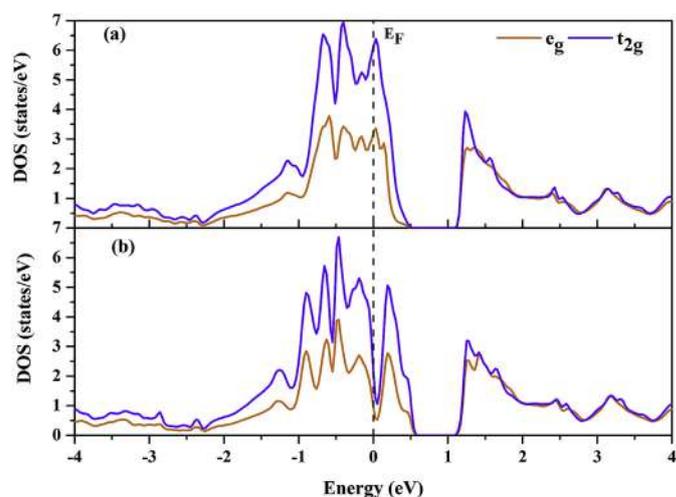


Fig. 5. The orbital resolved local DOS per Ir atom, the panels (a) and (b) in the respective without and with spin orbit coupling (SOC).

value of Seebeck coefficient, while the p -type region is due to the positive value. For GGA-PBEsol calculation, the extreme values of Seebeck coefficient for the n and p -types doping are -1200 and 998 ($\mu\text{V}/\text{K}$), respectively, which indicate that n -type doping has a high Seebeck coefficient as compared with p -type doping. We notice that, the same behavior is remarked when the SOC is included with low decrease in the extreme values of the Seebeck coefficient. In Fig. 6 (c), we have plotted the electrical conductivity (σ/τ) dependence of chemical potential for both without and with SOC. From this figure, one can see that the critical points of the (σ/τ) for SrIrO₃ compound are ± 2 eV in n and p -type regions. For n -type doping, we remark that the electrical conductivity without the SOC gives greater value than the GGA-PBEsol + SOC of 4.09×10^{20} (Ωms)⁻¹ and 3.94×10^{20} (Ωms)⁻¹ respectively. For p -type doping, the highest value of the electrical conductivity of SrIrO₃ compound are 3.79×10^{20} (Ωms)⁻¹ and 2.96×10^{20} (Ωms)⁻¹ without and with SOC respectively. In the chemical potential range from 0.5 to 1.3 eV, the (σ/τ) is zero, and beyond these points the materials exhibit good electrical conductivity for both methods. The power factor

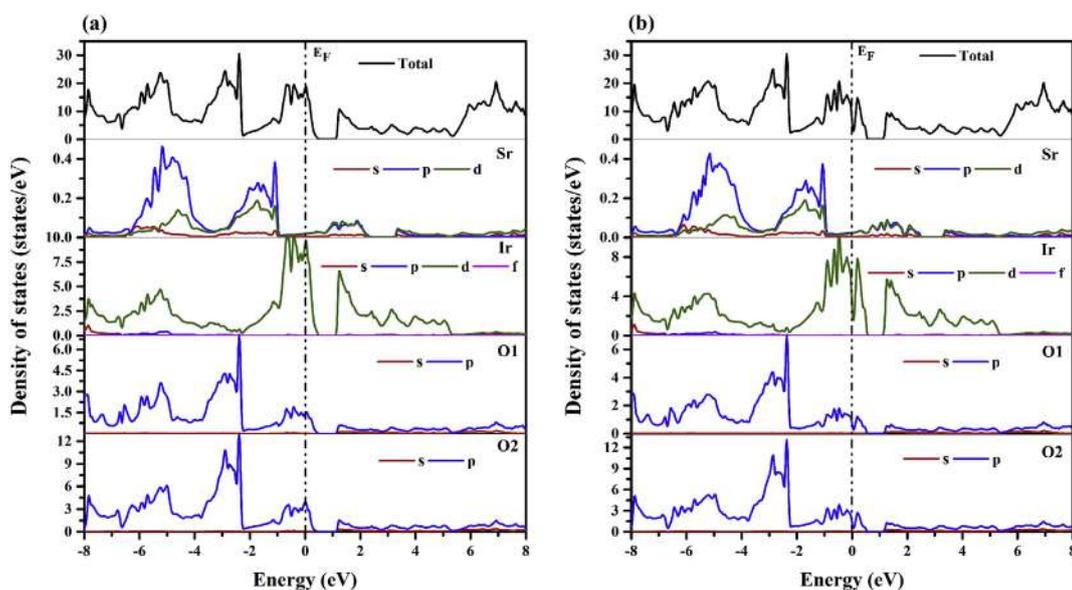


Fig. 4. Total density of states (TDOS) and partial (PDOS) of SrIrO₃ compound, (a) without and (b) with spin orbit coupling (SOC).

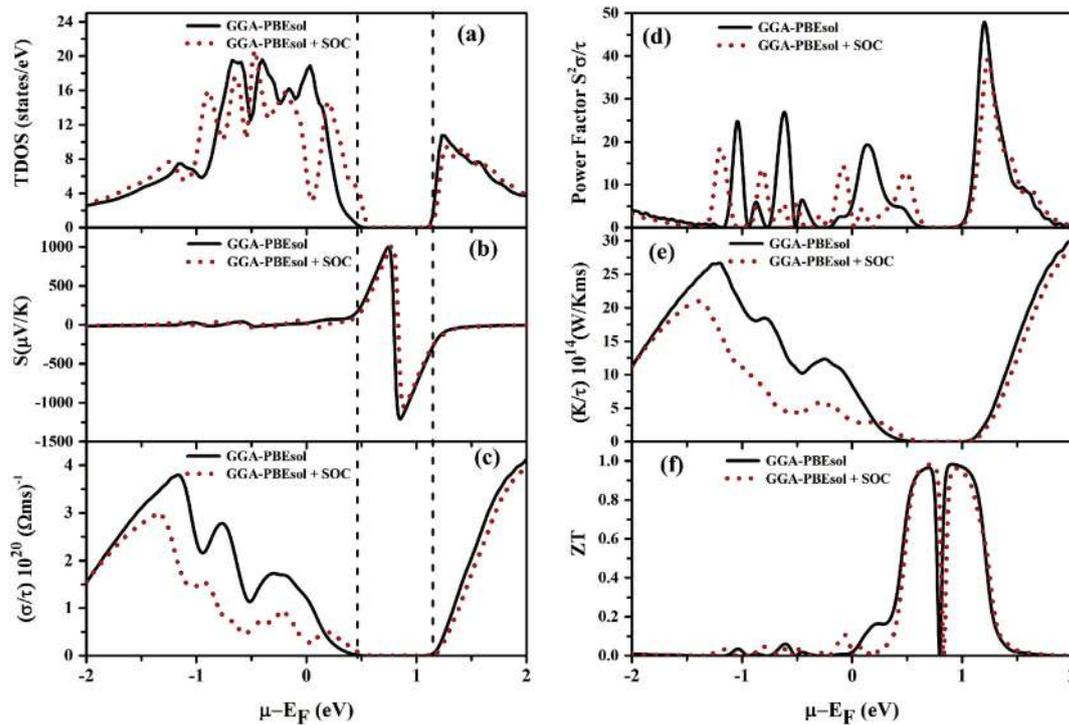


Fig. 6. Density of states versus energy (a) and transport properties versus Fermi level energy, including, (b) the Seebeck coefficient, (c) electrical conductivity, (d) Power factor PF , (e) thermal conductivity and (f) figure of merit ZT , calculated with GGA-PBEsol and GGA-PBEsol + SOC of SrIrO₃ compound.

(PF) as a function of chemical potential is shown in Fig. 6 (d). The PF is directly proportional to the Seebeck coefficient square times electrical conductivity $PF = S^2(\sigma/\tau)$. The power factor PF of SrIrO₃ compound for n -type doping has a great value compared to the p -type doping in the energy of 1.20 and -0.61 eV respectively. Without SOC, the Power factor for the n -type SrIrO₃ compound shows a maximum value of $47.94 \times 10^{14} \mu\text{W}/\text{cmK}^2\text{s}$ at 1.2 eV, while for the p -type region the maximum peak occurs at -0.61 eV with a value of $26.98 \times 10^{14} \mu\text{W}/\text{cmK}^2\text{s}$, indicates that the SrIrO₃ compound is n -type material. Our results are consistent with the results of [50–52]. In solid material, the thermal conductivity is caused by electrons and lattice vibrations ($k = k_e + k_l$). We should emphasize that the BoltzTraP code calculates only the electronic part k_e . A small value of thermal conductivity means better performance for the thermoelectric devices. The electronic thermal conductivity (k_e/τ) for SrIrO₃ material as a function of chemical potential (μ) is plotted in Fig. 6 (e) without and with SOC. It is clear that the electronic thermal conductivity remains zero at the chemical potential range from 0.5 to 1.05 eV. As a result, our compound SrIrO₃ can provide high efficiency in this region.

For the transport devices, the performance of any alloy can be described by the dimensionless figure of merit ZT [53] given by: $ZT = S^2\sigma T/k_e$. A figure of merit ZT greater or equal to the unity indicates high thermoelectric efficiency [54,55]. Fig. 6 (f) shows the ZT curves of the SrIrO₃ compound as a function of the chemical potential at room temperatures. From the figure, we notice that the two approximations exhibit the same behavior with a ZT value around unity for SrIrO₃ compound, which proves that SrIrO₃ material is a good candidate for thermoelectric devices.

4. Conclusion

In this paper, we have calculated and discussed the structural, elastic, electronic and transport properties of the Strontium iridate

perovskite SrIrO₃ using first principles calculations. The obtained structural properties including the lattice parameters and cell volume are in good accordance with available experimental data. The elastic constants and the mechanical properties have been calculated. On the basis of these results, it appears that SrIrO₃ compound is mechanically stable, ductile in nature and possesses a large anisotropy in (001) plane. The calculated band structures indicate that our compound is a semimetal material, due to the existence of the crossing of the electron and hole-like bands around U and R points with the Fermi level, respectively. We have also determined the thermoelectric properties at room temperature, which predict a large value of Seebeck coefficient and figure of merit, and prove that SrIrO₃ has a good thermoelectric performance. The n -type doping for SrIrO₃ provides maximum power factor value as compared to the p -type doping.

References

- [1] A. Biswas, Y.H. Jeong, Effects of substrate temperature on the unusual non-Fermi liquid metal to insulator transition in perovskite SrIrO₃ thin films, *J. Phys. D Appl. Phys.* 48 (2015) 135303.
- [2] G. Cao, V. Durairaj, S. Chikara, L. DeLong, S. Parkin, P. Schlottmann, Non-Fermi-liquid behavior in nearly ferromagnetic SrIrO₃ single crystals, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 100402.
- [3] Y.F. Nie, P. King, C. Kim, M. Uchida, H. Wei, B.D. Faeth, J. Ruf, J. Ruff, L. Xie, X. Pan, Interplay of spin-orbit interactions, dimensionality, and octahedral rotations in semimetallic SrIrO₃, *Phys. Rev. Lett.* 114 (2015), 016401.
- [4] M. Bremholm, S. Dutton, P. Stephens, R. Cava, NaIrO₃—a pentavalent post-perovskite, *J. Solid State Chem.* 184 (2011) 601–607.
- [5] D. Hirai, J. Matsuno, D. Nishio-Hamane, H. Takagi, Semimetallic transport properties of epitaxially stabilized perovskite CaIrO₃ films, *Appl. Phys. Lett.* 107 (2015), 012104.
- [6] G. Cao, G. Cao, J.E. Crow, R.P. Guertin, P.F. Henning, C.C. Homes, M. Strongin, D.N. Basov, E. Lochner, *Solid State Commun.* 113 (2000) 657.
- [7] J. Matsuno, K. Ihara, S. Yamamura, H. Wadati, K. Ishii, V.V. Shankar, H.-Y. Kee, H. Takagi, Engineering a spin-orbital magnetic insulator by tailoring superlattices, *Phys. Rev. Lett.* 114 (2015) 247209.
- [8] D. Groenendijk, C. Autieri, J. Girovsky, M.C. Martinez-Velarte, N. Manca, G. Mattoni, A. Monteiro, N. Gauquelin, J. Verbeeck, A. Otte, Spin-orbit semimetal SrIrO₃ in the two-dimensional limit, *Phys. Rev. Lett.* 119 (2017) 256403.

- [9] H.-S. Kim, Y. Chen, H.-Y. Kee, Surface states of perovskite iridates AlrO_3 : signatures of a topological crystalline metal with nontrivial Z2 index, *Phys. Rev. B* 91 (2015) 235103.
- [10] B. Kim, H. Jin, S. Moon, J.-Y. Kim, B.-G. Park, C. Leem, J. Yu, T. Noh, C. Kim, S.-J. Oh, Novel J eff = 1/2 Mott state induced by relativistic spin-orbit coupling in Sr_2IrO_4 , *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008), 076402.
- [11] B. Kim, B.J. Kim, H. Ohsumi, T. Komesu, S. Sakai, T. Morita, H. Takagi, T. Arima, *Science* 323 (2009) 1329.
- [12] N. Kini, A. Strydom, H. Jeevan, C. Geibel, S. Ramakrishnan, Transport and thermal properties of weakly ferromagnetic Sr_2IrO_4 , *J. Phys. Condens. Matter* 18 (2006) 8205.
- [13] M. Crawford, M.K. Crawford, M.A. Subramanian, R.L. Harlow, J.A. Fernandez-Baca, Z.R. Wang, D.C. Johnston, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 9198.
- [14] G. Cao, J. Bolivar, S. McCall, J. Crow, R. Guertin, Weak ferromagnetism, metal-to-nonmetal transition, and negative differential resistivity in single-crystal Sr_2IrO_4 , *Phys. Rev. B* 57 (1998) R11039.
- [15] B.M. Wojek, M. Berntsen, S. Boseggia, A. Boothroyd, D. Prabhakaran, D. McMorrow, H. Rønnow, J. Chang, O. Tjernberg, The insulator $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ studied by means of angle-resolved photoemission spectroscopy, *J. Phys. Condens. Matter* 24 (2012) 415602.
- [16] D. Zocco, J. Hamlin, B. White, B. Kim, J. Jeffries, S. Weir, Y. Vohra, J. Allen, M. Maple, Persistent non-metallic behavior in Sr_2IrO_4 and $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ at high pressures, *J. Phys. Condens. Matter* 26 (2014) 255603.
- [17] S. Boseggia, R. Springell, H. Walker, A. Boothroyd, D. Prabhakaran, S. Collins, D. McMorrow, On the magnetic structure of $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$: an x-ray resonant scattering study, *J. Phys. Condens. Matter* 24 (2012) 312202.
- [18] P. King, T. Takayama, A. Tamai, E. Rozbicki, S.M. Walker, M. Shi, L. Patthey, R. Moore, D. Lu, K. Shen, Spectroscopic indications of polaronic behavior of the strong spin-orbit insulator $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$, *Phys. Rev. B* 87 (2013) 241106.
- [19] M. Subramanian, M.A. Subramanian, M.K. Crawford, and R.L. Harlow, *Mater. Res. Bull.* 29 (1994) 645.
- [20] I. Nagai, Y. Yoshida, S. Ikeda, H. Matsuhata, H. Kito, M. Kosaka, Canted antiferromagnetic ground state in $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$, *J. Phys. Condens. Matter* 19 (2007) 136214.
- [21] S. Moon, H. Jin, K.W. Kim, W. Choi, Y. Lee, J. Yu, G. Cao, A. Sumi, H. Funakubo, C. Bernhard, Dimensionality-controlled insulator-metal transition and correlated metallic state in 5 d transition metal oxides $\text{Sr}_{n+1}\text{Ir}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2$, and ∞), *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008) 226402.
- [22] B. Kim, H. Ohsumi, T. Komesu, S. Sakai, T. Morita, H. Takagi, T.-h. Arima, Phase-sensitive observation of a spin-orbital Mott state in Sr_2IrO_4 , *Science* 323 (2009) 1329–1332.
- [23] H. Wang, K.-Y. Meng, P. Zhang, J.T. Hou, J. Finley, J. Han, F. Yang, L. Liu, Large spin-orbit torque observed in epitaxial SrIrO_3 thin films, *Appl. Phys. Lett.* 114 (2019) 232406.
- [24] L. Fruchter, V. Brouet, F. Brisset, H. Moutaabbid, Y. Klein, Growth Facets of SrIrO_3 Thin Films and Single Crystals, 1905.05549, , 2019.
- [25] S.G. Bhat, N. Gauquelin, N.K. Sebastian, A. Sil, A. Béché, J. Verbeeck, D. Samal, P.A. Kumar, Orthorhombic vs. hexagonal epitaxial SrIrO_3 thin films: structural stability and related electrical transport properties, *Europhys. Lett.* 122 (2018) 28003.
- [26] Z. Liu, M. Li, Q. Li, J. Liu, W. Li, H. Yang, Q. Yao, C. Fan, X. Wan, Z. Wang, Direct observation of the Dirac nodes lifting in semimetallic perovskite SrIrO_3 thin films, *Sci. Rep.* 6 (2016) 30309.
- [27] M.A. Zeb, H.-Y. Kee, Interplay between spin-orbit coupling and Hubbard interaction in SrIrO_3 and related Pbnm perovskite oxides, *Phys. Rev. B* 86 (2012), 085149.
- [28] B.-J. Yang, N. Nagaosa, Classification of stable three-dimensional Dirac semimetals with nontrivial topology, *Nat. Commun.* 5 (2014) 4898.
- [29] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane, Wave+ Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, 2001.
- [30] J.P. Perdew, J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [31] J. Zhao, L. Yang, Y. Yu, F. Li, R. Yu, Z. Fang, L. Chen, C. Jin, High-pressure synthesis of orthorhombic SrIrO_3 perovskite and its positive magnetoresistance, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 103706.
- [32] F. Birch, Finite elastic strain of cubic crystals, *Phys. Rev.* 71 (1947) 809.
- [33] F. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures, *Proc. Natl. Acad. Sci. Unit. States Am.* 30 (1944) 244–247.
- [34] M. Jamal, Jalali Asad abadi, S. Ahmad, I. Rahnamaye Aliabad, HA, *Comput. Mater. Sci.* 95 (2014) 592.
- [35] O. Beckstein, J. Klepeis, G. Hart, O. Pankratov, First-principles elastic constants and electronic structure of α - Pt_2Si and PtSi , *Phys. Rev. B* 63 (2001) 134112.
- [36] R. Hill, The elastic behaviour of a crystalline aggregate, *Proc. Phys. Soc.* 65 (1952) 349.
- [37] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech* 9 (1929) 49.
- [38] V. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Teubner, Leipzig, Berlin, 1910.
- [39] P. Mingjun, Y. Zhan, W. Haizhou, W. Jiang, Y. Du, Structural, electronic, elastic and thermodynamic properties of AlSi_2RE (RE = La, Ce, Pr and Nd) from first-principle calculations, *Comput. Mater. Sci.* 50 (2011) 3303–3310.
- [40] S. Pugh, XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 45 (1954) 823–843.
- [41] T. Maxisch, G. Ceder, Elastic properties of olivine Li_xFePO_4 from first principles, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 174112.
- [42] A. Burkov, A.A. Burkov, M.D. Hook, L. Balents, *Phys. Rev. B* 84 (2011) 235126.
- [43] H. Weng, Y. Liang, Q. Xu, R. Yu, Z. Fang, X. Dai, Y. Kawazoe, Topological node-line semimetal in three-dimensional graphene networks, *Phys. Rev. B* 92 (2015), 045108.
- [44] R. Yu, R. Yu, H. Weng, Z. Fang, X. Dai, X. Hu, *Phys. Rev. Lett.* 115 (2015), 036807.
- [45] Y. Ma, Y. Jing, T. Heine, Double Dirac point semimetal in 2D material: Ta_2Se_3 , *2D Mater.* 4 (2017), 025111.
- [46] G.K. Madsen, D.J. Singh, BoltzTraP: A code for calculating band-structure dependent quantities, *Comput. Phys. Commun.* 175 (2006) 67–71.
- [47] J.-c. Zheng, Recent advances on thermoelectric materials, *Front. Phys. China* 3 (2008) 269–279.
- [48] G. Wang, D. Wang, Electronic structure and thermoelectric properties of Pb-based half-Heusler compounds: ABPb (A = Hf, Zr; B = Ni, Pd), *J. Alloy. Comp.* 682 (2016) 375–380.
- [49] V. Sharma, A. Solanki, A. Kashyap, Electronic, magnetic and transport properties of Co_2TlZ (Z = Si, Ge and Sn): a first-principle study, *J. Magn. Magn. Mater.* 322 (2010) 2922–2928.
- [50] L. Zhang, Q. Liang, Y. Xiong, B. Zhang, L. Gao, H. Li, Y. Chen, J. Zhou, S.-T. Zhang, Z.-B. Gu, Erratum: tunable semimetallic state in compressive-strained SrIrO_3 films revealed by transport behavior [*Phys. Rev. B* 91, 035110 (2015)], *Phys. Rev. B* 92 (2015), 039904.
- [51] A. Biswas, K.-S. Kim, Y.H. Jeong, Metal insulator transitions in perovskite SrIrO_3 thin films, *J. Appl. Phys.* 116 (2014) 213704.
- [52] J.H. Gruenewald, J. Nichols, J. Terzic, G. Cao, J.W. Brill, S.S.A. Seo, Compressive strain-induced metal-insulator transition in orthorhombic SrIrO_3 thin films, *J. Mater. Res.* 29 (2014) 2491–2496.
- [53] J.-H. Lee, J. Wu, J.C. Grossman, Enhancing the thermoelectric power factor with highly mismatched isoelectronic doping, *Phys. Rev. Lett.* 104 (2010), 016602.
- [54] O. Rabina, Y.-M. Lin, M.S. Dresselhaus, Anomalous high thermoelectric figure of merit in $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ nanowires by carrier pocket alignment, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 81–83.
- [55] T. Takeuchi, Conditions of electronic structure to obtain large dimensionless figure of merit for developing practical thermoelectric materials, *Mater. Trans.* 50 (2009) 2359–2365.