



Université de Saïda – Dr. Moulay Tahar
Faculté des Sciences

N° d'ordre :

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat 3ième Cycle

Spécialité : Physique des matériaux et de rayonnement

Filière : Physique

Par :

Tedjani Mohamed

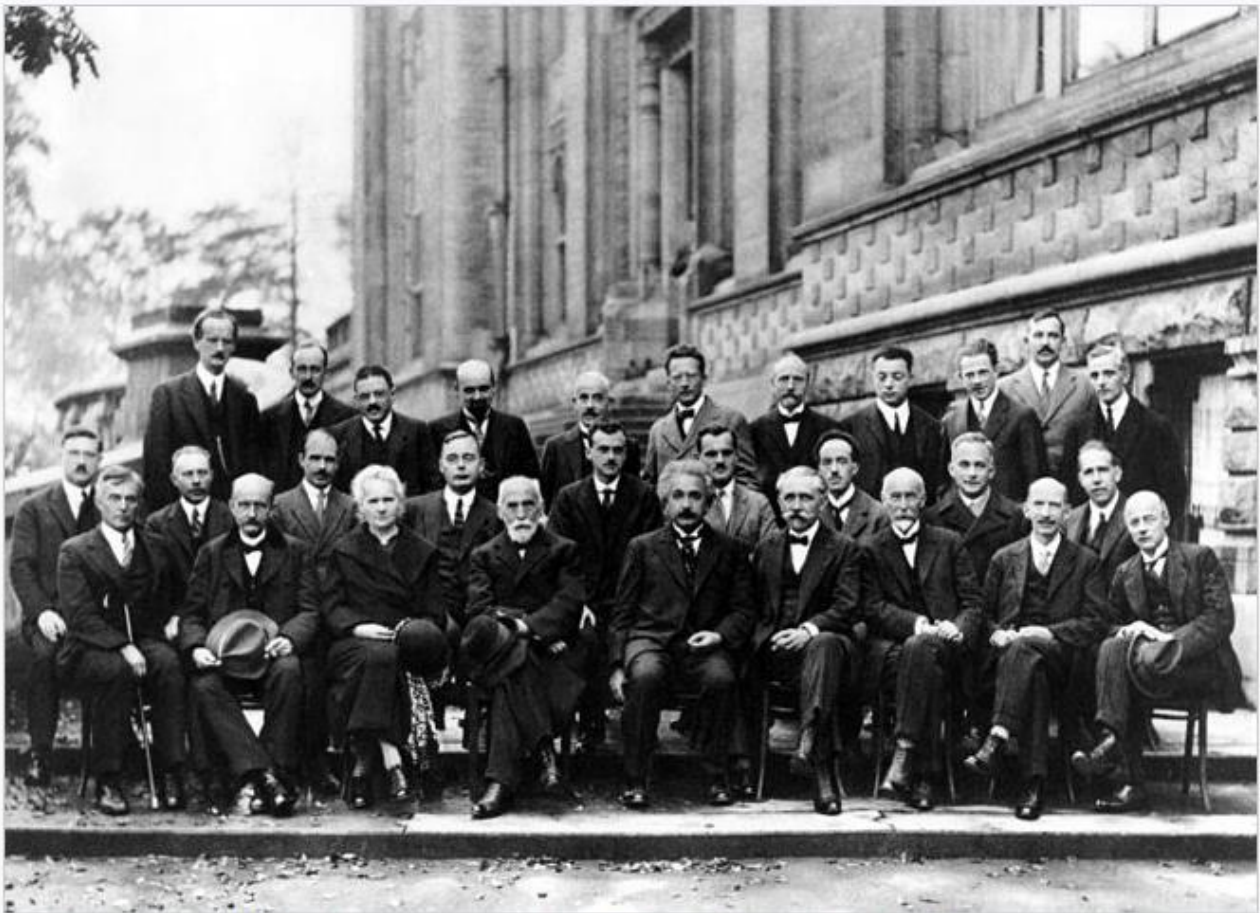
Thème :

**Etude ab initio des propriétés des alliages
 $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Zr}_{(x)}\text{O}_3$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$)**

Thèse soutenue le 18 / 07 / 2021 devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	M. ELKEURTI Mohammed	Prof	Université de Saïda - Dr. Moulay Tahar	Président
02	M. Driss Khodja Med	Prof	Université de Saïda - Dr. Moulay Tahar	Rapporteur
03	M. Boudali Abdelkader	Prof	Université de Saïda - Dr. Moulay Tahar	Co-rapporteur
04	M. DJAAFRI TAYEB	Maître de Conférences A	Université de Saïda	Examineur
05	M. MOKADDEM Allel	Prof	C.U. d'El-Bayadh	Examineur
06	M ^{elle} . BOUDIA Keltouma	Prof	Université de Tissemsilet	Examinatrice

Année Universitaire 2020-2021



Participants au 5^e Congrès Solvay tenu en octobre 1927 sur le thème « Électrons et photons » à l'Institut international de physique Solvay dans le parc Léopold à Bruxelles. (Dix-sept des vingt-neuf personnalités présentes sont lauréates d'un prix Nobel.)

Rangée à l'arrière : Auguste Piccard, Émile Henriot, Paul Ehrenfest, Édouard Herzen, Théophile de Donder, Erwin Schrödinger, Jules-Émile Verschaffelt, Wolfgang Pauli, Werner Heisenberg, Ralph H. Fowler, Léon Brillouin ;

Rangée du milieu : Peter Debye, Martin Knudsen, William Lawrence Bragg, Hendrik Anthony Kramers, Paul Dirac, Arthur Compton, Louis de Broglie, Max Born, Niels Bohr ;

Rangée à l'avant : Irving Langmuir, Max Planck, Marie Curie, Hendrik Lorentz, Albert Einstein, Paul Langevin, Charles-Eugène Guye, Charles Thomson Rees Wilson, Owen Willans Richardson.

« Toute personne qui n'a jamais d'erreurs
n'a jamais tenté d'innover »



Remerciements

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de l'université de Saïda (LEPC), sous la direction de monsieur **Mohammed DRISS KHODJA**, Professeur à l'université de Saïda. Je tiens tout particulièrement à exprimer ma plus profonde reconnaissance, et mes plus vifs à le remerciements . 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.*

*Je remercie spécialement monsieur **Kadda AMARA**, Maitre de Conférence A à l'université de Saïda et **F .SAADAOUI**, Maitre Assistante A 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'exprime enfin mes vifs remerciements à Dr. **Tarik OUAHRANI**. Maitre de conférences classe A au Laboratoire de Physique Théorique, École Préparatoire Sciences et Techniques, université de Tlemcen Algérie. Son aide été d'un grand bénéfice : il m'a appris à écrire un article scientifique de bon niveau et a être objectif et critique sur mon propre travail.*

*J'exprime mes respectueux remerciements à Monsieur le professeur **ELKEURTI Mohammed** de l'université de Saïda d'avoir accepté d'assurer la présidence du jury de thèse . J'exprime mes respectueux remerciements aux membres du jury de thèse : Monsieur le professeur **MOKADDEM Allel** Monsieur le docteur **DJAAFRI TAYEB** .*

*Mlle professeur **BOUDIA Keltouma** .*

Pour avoir pris de temps de lire ce manuscrit et juger mon travail.

Je voudrais ensuite remercier tous les membres de laboratoire (LEPC) qui ont dû me supporter pendant ces années au laboratoire.

J'exprime enfin mes vifs remerciements à tous mes enseignants de graduation et de post-graduation et à tous mes collègues de promotion, pour l'ambiance amicale, pour les encouragements et le respect qu'ils m'ont témoignés....

*Je souhaite terminer cette page en remerciant une personne très importante pour moi, le docteur **Amiri Benameur** pour m'avoir supporté et soutenu durant toutes ces années.*

En fin à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à ma formation.

Résumé

Par les moyen de calculs des premiers principes basés sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, élastiques, optiques des alliages pérovskites $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Zr}_{(x)}\text{O}_3$ avec $x = 0.25, 0.50, 0.75$, noté STZO en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité avec les approximations GGA-PBE et mBJ-GGA. Les résultats montrent que ces composés sont stables et cristallisés dans la structure quadratique (tétraгонаle) avec Groupe spatial P4/mmm (n° 123). Pour les propriétés électroniques nos résultats indiquent que tous ces composés étudiés possèdent un caractère semi-conducteur avec un gap direct. Les propriétés optiques décrivent une utilisation possible des alliages étudiés dans de nombreuses applications d'appareils UV. Ces propriétés ouvrent le domaine pour des applications dans l'optoélectronique comme des cellules solaires ou photovoltaïques. Les propriétés élastiques étudiées montrent la fragilité de STZO (STZO25, STZO50 et STZO75).

Mots Clés: Calcul ab initio • Groupe spatial P4/mmm (n° 123) . $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Zr}_{(x)}\text{O}_3$

Abstract

By means of first-principles calculations based on the density functional theory (DFT), we have investigated the structural, elastic, electronic, and bonding properties of three $\text{SrTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ alloys. The study shows that the substitution of Ti ion by the Zr one can also be undertaken by a tetragonal structure. However, due to the similar ionic radii between substitute cation, the choice of this super-cell leads to a weak change in both structural and dynamical properties and behave similarly even under different applied strains. Electronic as well as bonding properties are more affected by the substitution due to the rearrangement of the atomic orbitals. The calculations of band gaps depict a possible use of the investigated alloys in many UV device applications. Additionally, we will show that deep insight of bonding properties depicts some difference in ionicity degree between alloys. This trend is due essentially to the change in electron valence resulted in a weak variation of energetic orbitals.

Keywords: Ab initio calculation – Band structure – Bonding analysis.

Liste des abréviations

Ab-Initio : méthodes semi-empiriques.

APW : *Augmented Plane Wave*.

B₀ : *Module de compressibilité (Bulkmodulus)*

B₀' : *Dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité*

BV, BR, BVRH : *Les modules de compressibilités*

B /G : *L'indicateur de Pugh*

C_{ij} : *Les constantes élastiques*

DFT : *Density Functional Theory*.

DOS : *Density of States*.

EXC : *Energie d'échange-corrélation « En anglais : Exchange-Correlation energy ».*

EOS: *Equation d'état « En anglais: Equation Of State».*

E : *Module de Young (Young Modulus)*

E_g : *Bande interdite (Energy band gap)*

FP-LAPW : *Full Potential - Linear Augmented Plane Wave*.

GGA : *Generalized Gradient Approximation*.

GGA_PBE : *Perdew-Burke-Ernzerhof GGA*

GGA_PBEsol : *Perdew-Burke-Ernzerhof revised for solids GGA*

HK : *Hohenberg and Kohn*.

KS : *Kohn and Sham*.

K_{max} : *La coupure des ondes planes dans la région interstitielle*

LAPW : *Linear Augmented Plane Wave*.

LDA : *Local Density Approximation*.

MT : *Muffin-Tin*.

mBJ : *Potentiel de Becke et Johnson modifié « En anglais : modified Becke Johnson Potentiel).*

SCF : *Champ Auto-Cohérente « En Anglais : Self-Consistent Field ».*

STZ0 : *Strontium Titanate Zirconate*

PDOS : *Partial Density of States*.

TDOS : *Total Density of States*.

V₀ : *Volume d'équilibre*.

VXC(τ) : *Potentiel d'échange et de corrélation (Exchange-Correlation Potential)*

Table des matières

<i>Remerciements</i>	3
<i>Résumé</i>	4
<i>Abstract</i>	5
Liste des abréviations	6
Liste des figures	9
Liste des tableaux	11
<i>Introduction générale</i>	
1 . Revue de littérature	12
2. Objectifs de la thèse .	15
Références	16
Chapitre 1 : Présentation des matériaux	19
1.1. Introduction	20
1.1.1 Titanate de strontium - SrTiO_3 (STO)	20
1.1.2 Titanate de zirconium - SrZrO_3 (SZO)	21
1.2. Les alliages de Zirconium et Titanate de Strontium - $\text{Sr}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ (STZO)	22
1.3. Les pérovskites : $\text{SrTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$, $\text{SrTi}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_3$ et $\text{SrTi}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_3$	24
1.4. Applications des méthodes ab-initio	27
Références	28
Chapitre 2 : Cadre théorique	30
2.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité : DFT	32
2.1.1 Principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité	32
2.1.2 Théorème de Hohenberg et Kohn	32
2.1.3 Equations de Kohn et Sham	34
2.1.4. La fonctionnelle d'échange-corrélation	35
2.1.5. L'approximation de la densité locale (LDA)	36
2.1.6. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	38
2.1.7. Fonctionnalités de densité de LDA à GGA	38
2.1.8 .Potentiel de Becke et Johnson modifié mBj	40
2.1.9. Procédure d'auto-cohérence de calcul du potentiel	41

2.2. Méthodes de calcul

2.2.1. Les méthodes de calcul	43
2.2.2. Les bases de la méthode de calcul	43
2.2.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) (Andersen-1975)	44
2.2.4. La méthode des ondes planes augmentées (APW) (Slater-1964)	44
2.2.5. Principe de la méthode LAPW	47
2.2.6. Implémentations de la DFT	49
2.2.7. CODE DE CALCUL	51
2.2.7.1. Description générale du code de calcul wien2k	51
2.2.7.2. Déroulement du calcul	52
2.2.8. Conclusion	56
Références	58
Chapitre 3 : Résultats et discussions	63
3.1. Introduction	65
3.2. Détails de calcul	65
3.3. Propriétés structurales et élastiques	67
3.3.1. Propriétés structurales	68
3.3.2. Propriétés élastiques	71
3.3.3. Effet de la pression sur le module d'Young dynamique E	73
3.4. Propriétés électroniques	75
3.5. Propriétés optiques	79
3.5.1. La fonction diélectrique	82
3.5.2. Coefficient d'absorption	85
3.5.3. La réflectivité	86
3.5.4. Fonction de perte d'énergie	87
3.5.5. L'indice de réfraction	88
3.5.6. Conclusion	89
Références	90
Conclusion générale	93

Liste des figures

Figure 1.1 : (a) Structure cubique de SrTiO_3 et (b) octaédriques et dodécaédriques.

Figure 1.2 : Structure orthorhombique $Pbnm$ de SrZrO_3 .

Figure 1.3 : Déplacement des atomes dans la phase tétragonale de $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Zr}_{(x)}\text{O}_3$.

Figure 1.4 : Structures cristallines d'échantillons $\text{SrZr}_{(x)}\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ ($x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$).

Figure 2.1 : Schéma général de la procédure d'auto cohérence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système.

Figure 2.2 : Forme schématique du potentiel complet.

Figure 2.3 : Représentation de la partition de l'espace suivant la méthode APW.

Figure 2.4 : représentation schématique de différentes méthodes de calcul basées sur la DFT.

Figure 2.5 : le cycle SCF.

Figure 2.6 : L'organigramme de la méthode FP-LAPW (code WIEN2K).

Figure 3.1 : Les paramètres optimisés (Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points k , R_{MT}, K_{max}).

Figure 3.2 : Transition de phase dans TiO_6 ou ZrO_6 .

Figure 3.3 : la variation de l'énergie totale de $\text{SrTi}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_3$, $\text{SrTi}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_3$,

$\text{SrTi}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_3$ en fonction du volume ajustée à l'équation d'état Murnaghan.

Figure 3.4 : la variation de l'énergie totale de $\text{SrTi}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_3$, en fonction du c/a .

Figure 3.5 : Représentation 3D du module d'Young (en GPa), **a** / pour une pression de 0 GPa et **b** / pour 50 GPa .

Figure 3.6 : Structure de bande de $2 \times 2 \times 1$ - $\text{SrTi}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_3$ Calculée par mBJ Potential .

Figure 3.7 : Densité partielle des états **a** / $\text{SrTi}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_3$, **b** / $\text{SrTi}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_3$ et

c / $\text{SrTi}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_3$. Notez que l'énergie de Fermi n'est pas mise à zéro afin de mieux comprendre le tracé.

Figure 3.8 : Progression de la bande interdite calculée avec le mBJ-GGA-PBEsol des alliages $\text{SrTi}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_3$, $\text{SrTi}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_3$ et $\text{SrTi}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_3$.

Figure. 3.9 (a,b) : Fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ de $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Zr}_{(x)}\text{O}_3$, $x=0,25, 0,50, 0,75$: la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et (b) la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ suivant la direction x .

Figure 3.10 : Indice de réfraction $n(\omega)$ des alliages STZO, $x = 25\%, 50\%, 75\%$.

Figure 3.11 : L'absorption de $\text{SrTi}(1-x)\text{Zr}(x)\text{O}_3$ ($x=0.25,0.50,0.75$).

Figure 3.12 : La réflectivité de $\text{SrTi}(1-x)\text{Zr}(x)\text{O}_3$ ($x=0.25,0.50,0.75$).

Figure 3.13 : Fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ de $\text{SrTi}(1-x)\text{Zr}(x)\text{O}_3$, ($x=0.25,0.50,0.75$)

Figure 3.14 : La variation de l'indice de réfraction n en fonction de concentration x de l'Atome Zr, de l'alliage $\text{SrTi}(1-x)\text{Zr}(x)\text{O}_3$, avec ($x=0.25, 0.50, 0.75$).

Figure 3.15 : Schéma d'une structure de pérovskite ABO_3 . (a) Cellule unitaire de structure de pérovskite ABO_3 . (b) Structure octaédrique formée avec six atomes d'oxygène au coin.

Figure 3.16 : Représentation des trois orbitales de la couche p de l'oxygène et des cinq orbitales de la couche d de l'élément de transition.

Figure 3.17 : a) niveaux d'énergie des atomes isolés, b) déplacement des niveaux d'énergie dues au potentiel électrostatique, c) Levée de dégénérescence des orbitales $3d$ en champ octaédrique, d-e) E et Jahn-Teller au sein d'un complexe octaédrique.

Figure 3.18 : Première zone de Brillouin : pour le réseau tétragonale et les points- k de haute symétrie.

Figure 3.19 : Représentation générale des pérovskites simple ABX_3 .

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Numéros atomiques, Configurations électroniques et Rayon ionique (mesuré) des éléments constituant STZO25, STZO50, STZO75.

Tableau 1.2 : Paramètres de réseau et positions atomiques dans

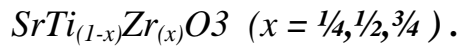


Tableau 3.1 : Les configurations électroniques d'éléments d'alliage étudiés, rayons R_{mt} (u.a) utilisés pour le calcul des paramètres d'équilibre et leurs Positions atomiques.

Tableau 3.2 : Paramètres de réseau ($a, b, c, c/a, V$), module de compressibilité (B) et sa dérivée par rapport à la pression (B'), à $P = 0$ et $T = 0$

Tableau 3.3: Constants élastiques, C_{ij} (in GPa), B_{RVH} module de compressibilité (in GPa), modules de Young et cisaillement E, G_{RVH} (in GPa), σ coefficient de Poisson, et le rapport B_{RVH} / G_{RVH} pour les alliages STZO25, STZO50, STZO75.

Tableau 3.4 : Bande interdite calculée avec GGA-PEBsol et le Potential mBj .

Tableau 3.5 : Constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et indice de réfraction statique $n(0)$ des alliages STZO.

1 . Revue de littérature

À ce jour, la demande de nouveaux dispositifs technologiques a conduit à moduler de nouveaux environnements artificiels et inhabituels comme l'interfaçage de deux oxydes de pérovskite dans sa structure générale. Cette tâche pourrait être archivée expérimentalement en modifiant leur composition moléculaire au moyen d'un dépôt physique en phase vapeur [1–3]. Par exemple, certaines études de référence élaborent de telles interfaces en augmentant l'épaisseur d'un film LaAlO_3 sur le substrat SrTiO_3 (STO) [4] ou en épitaxialement les interfaces $\text{GaTiO}_3 / \text{STO}$ [5, 6]. Ces structures sont analogues aux matériaux stratifiés traditionnels avec une séquence d'empilement sandwich spécifique, appelée également puits quantique (QW) [7]. Ces matériaux constituent un moyen efficace de contrôler et d'estimer les états d'énergie électronique disponibles atteignant de nombreuses propriétés utiles / nouvelles. En raison du fait que lorsque deux pérovskites sont placés ensemble, leur interface montre un comportement conducteur. En fait, un gaz d'électrons bidimensionnel (2DEG) est généré dans le sens où leurs électrons acquièrent une mobilité considérable, ce qui leur permet de se déplacer librement dans le plan de cette interconnexion [3]. Récemment [8], un Le 2DEG a été réalisé à l'interface entre les pérovskites SrTiO_3 cubique (STO) et orthorhombiques SrZrO_3 (SZO) via un dopage par modulation. Les mesures sur le décalage de bande de conduction entre STO et SZO ont été prédites à 1,7 eV [9]. Ces données ont également été vérifiées par photoémission [10] qui a produit une valeur fermée de 1,9 eV. Cependant, même le 2DEG est entièrement confiné du côté STO, la grande discordance de réseau (5%) trouvée entre SZO et STO en vrac diminue la possibilité de faire croître cette couche par épitaxie [11]. Pour surmonter cet inconvénient, les travaux de Kajdos et al. [8] propose de diminuer l'effet du grand mésappariement de réseau en traitant le STO / SZO QW comme un alliage, notamment comme un alliage 50% $\text{SrTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (STZO). Cette nouvelle reformulation ouvre de nouvelles possibilités pour l'utilisation de ce type de matériau. La différence structurelle qu'offre le composé d'origine (SZO et STO) rend les propriétés électroniques du STZO accordables, où la concentration de l'atome de Ti est modifiée. Weston et al. [12] ont été l'un des chercheurs pionniers à réaliser une étude théorique sur ces alliages. Leur étude présente une possibilité de concevoir la bande interdite SZO et paramètres de réseau en modifiant la composition d'halogénure x dans les alliages ordonnés $\text{SrTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ pour une plage de $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ et 1. Quelques solutions solides de pérovskites ont été synthétisées expérimentalement par le moyen de la substitution d'ions étrangers (voir cations entre parenthèses), telles que (Ba, Sr) TiO_3 , Ca (Ti, Zr) O_3 et (La, Sr) (Co, Fe) O_3 [13–15].

$\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Zr}_{(x)}\text{O}_3$ est l'un d'entre eux; cet alliage combine une excellente stabilité thermique du SrTiO_3 orthorhombique et des propriétés mécaniques avantageuses du SrZrO_3 cubique, ce qui rend son utilisation possible pour les céramiques haute tension [16]. Cependant, il est encore difficile de concevoir un motif cristallin directement pur à partir de ces alliages en raison de matières de départ plus grossières. Récemment, l'échantillon de diffraction de poudre de neutrons élaboré par des preuves expérimentales de Wong et al [17] ont rapporté que la structure $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Zr}_{(x)}\text{O}_3$ change avec la composition en x du cation Zr^{4+} ou Ti^{4+} . La céramique $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Zr}_{(x)}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) ont également été récemment synthétisés à différentes températures et avec une pureté de phase élevée à partir de poudres générées lors de la procédure de pyrolyse solspray [18]. L'expérience réussit à contrôler le rapport stœchiométrique de chaque cation Ti^{4+} et Zr^{4+} , qui montre la séquence polymorphe de la symétrie cubique à tétragonale à orthorhombique pour différentes composantes de ce rapport. Cette transformation structurelle est principalement attribuée aux transitions d'inclinaison octaédriques issues de différentes substitutions Ti/Zr ainsi qu'à la différence des tailles ioniques et de la configuration électronique de Zr^{4+} par rapport à celle de Ti^{4+} [18]. Cette expérience montre également la possibilité d'ajuster la valeur de la bande interdite (de 3,18 à 5,20 eV), offrant à ces alliages des propriétés inédites et plus larges applications de matériaux pérovskites et applications de dispositifs optoélectroniques autonomes. De nombreuses études [8, 19–24] ont été réalisées pour analyser les propriétés du $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Zr}_{(x)}\text{O}_3$, que ce soit sur les propriétés électroniques ou optiques; cependant, l'analyse des propriétés mécaniques ainsi que son caractère de liaison reste un sujet non traité sur ce type de ces matériaux. Les approches ab initio 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. Dans les approches ab initio, le travail porte donc sur l'amélioration des approximations utilisées pour traiter les interactions inter-électroniques qui conduit à des résultats de qualité différente. Afin de mettre au point des fonctionnelles non paramétrées les plus universelles possibles. Ces soi-disant « méthodes ab initio » deviennent un élément incontournable de la boîte à outils des scientifiques modernes des matériaux. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, *Density Functional Theory*) [25] 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*) [26] 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. Dans cette étude, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2K.

Dans le premier chapitre, nous rappelons quelques propriétés générales des composés $\text{SrTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$ / (STZO25), $\text{SrTi}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_3$ / (STZO50), et $\text{SrTi}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_3$ / (STZO75). Dans le deuxième chapitre nous avons présenté les fondements de la DFT, la méthode FP-LAPW.

Dans le troisième chapitre, nous présentons et discutons nos résultats sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques de STZO25, STZO50 et STZO75.

Nous terminons notre travail par une conclusion générale.

2 .Objectifs de la thèse

Cette thèse présente une étude par simulation avec le code Wien2K des semi-conducteurs nom magnétiques à base d'oxyde : SrTiO₃ . En remplaçant un atome Ti (Electronégativité 1.54, Ions simples Ti⁺⁴, Rayon atomique 176pm) par l'atome Zr, qui est connu pour être une atome avec un avantage de (Electronégativité 1.33, Ions simples Zr⁺⁴, Rayon atomique 206 pm). Et c'est après la formation d'une super cellules 2x2x1 contenir 20 atomes . En utilisant une méthode Ab initio dite méthode des ondes plane augmentée (FP-APW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le choix des oxydes SrTi(1-x)Zr(x)O₃ est justifié par le fait qu'ils sont plus appropriés pour la fabrication de dispositifs de piézoélectriques et supraconductrices, le Titanate Zirconate de strontium trouve des applications dans les varistances, tandis que les films minces sont utilisés dans les filtres micro-ondes accordables HTS (supraconducteurs à haute température) et excellente transparence optique dans la région visible et stabilité chimique. En raison de leurs nombreuses caractéristiques avantageuses, y compris la largeur de la bande interdite.

D'un autre côté, [Tony Kam-Yuen Wong et al (2001)] [17] préparent une série de pérovskite dopée au site B de SrTi_(x)Zr_(1-x)O₃ (x = 0 à 1) notée STZO, ont été et caractérisés structurellement par rayons X et la méthode de diffraction neutronique, ceci a ouvert la voie à une recherche complètement nouvelle . Des expériences de frittage à différentes températures (1300–1550 °C) révèlent que les teneurs en zirconium dans les composés ont des effets significatifs sur leurs propriétés de frittage, dans lesquelles un rapport molaire de Zr / Ti : 0,27 / 0,73 est le meilleur pour obtenir une céramique dense [24] .

De nombreuses équipes ont commencé à travailler sur ce type de systèmes ; une grande majorité des chercheurs s'est intéressée aux alliages STZO. Cette recherche peut être l'une d'entre elles qui prédit certaines propriétés du composé STZO en appliquant l'approche de simulation .

Références

1. Ohtomo, D. A. Muller, Artificial charge-modulation in atomic-scale perovskite titanate superlattices, *NATURE* | VOL 419 | 26 SEPTEMBER 2002.
2. Okamoto, S., & Millis, A. J. Electronic reconstruction at an interface between a Mott insulator and a band insulator. *Nature*, 428(6983), 630–633. (2004).
[doi:10.1038/nature02450](https://doi.org/10.1038/nature02450)
3. Ohtomo, A., & Hwang, H. Y. A high-mobility electron gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerface. *Nature*, 427(6973), 423–426. (2004).
[doi:10.1038/nature02308](https://doi.org/10.1038/nature02308)
4. Li, L., Richter, C., Mannhart, J., & Ashoori, R. C. Coexistence of magnetic order and two-dimensional superconductivity at LaAlO₃/SrTiO₃ interfaces. *Nature Physics*, 7(10), 762–766. (2011). [doi:10.1038/nphys2080](https://doi.org/10.1038/nphys2080)
5. Bert, J. A., Kalisky, B., Bell, C., Kim, M., Hikita, Y., Hwang, H. Y., & Moler, K. A. Direct imaging of the coexistence of ferromagnetism and superconductivity at the LaAlO₃/SrTiO₃ interface. *Nature Physics*, 7(10), 767–771. (2011). [doi:10.1038/nphys2079](https://doi.org/10.1038/nphys2079)
6. Jackson, C. A., & Stemmer, S. Interface-induced magnetism in perovskite quantum wells. *Physical Review B*, 88(18). (2013).
[doi:10.1103/physrevb.88.180403](https://doi.org/10.1103/physrevb.88.180403)
7. S. Stemmer and A. J. Millis, *MRS Bulletin* 38, 1032 (2013), ISSN 1938-1425, URL http://journals.cambridge.org/article_S0883769413002650.
8. Kajdos, A. P., Ouellette, D. G., Cain, T. A., & Stemmer, S. Two-dimensional electron gas in a modulation-doped SrTiO₃/Sr(Ti, Zr)O₃ heterostructure. *Applied Physics Letters*, 103(8), 082120. (2013). [doi:10.1063/1.4819203](https://doi.org/10.1063/1.4819203)
9. Bjaalie, L., Himmetoglu, B., Weston, L., Janotti, A., & Van de Walle, C. G. Oxide interfaces for novel electronic applications. *New Journal of Physics*, 16(2), 025005. (2014). [doi:10.1088/1367-2630/16/2/025005](https://doi.org/10.1088/1367-2630/16/2/025005)
10. Schafranek, R., Baniecki, J. D., Ishii, M., Kotaka, Y., Yamanka, K., & Kurihara, K. (2012). Band offsets at the epitaxial SrTiO₃/SrZrO₃(0 0 1) heterojunction. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45(5), 055303.
[doi:10.1088/0022-3727/45/5/055303](https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/5/055303)
11. Delugas, P., Filippetti, A., Gadaleta, A., Pallecchi, I., Marré, D., & Fiorentini, V. (2013). Large band offset as driving force of two-dimensional electron confinement: The case of SrTiO₃/SrZrO₃ interface. *Physical Review B*, 88(11).
[doi:10.1103/physrevb.88.115304](https://doi.org/10.1103/physrevb.88.115304)

12. Weston, L., Janotti, A., Cui, X. Y., Himmetoglu, B., Stampfl, C., & Van de Walle, C. G. (2015). Structural and electronic properties of SrZrO₃ and Sr(Ti,Zr)O₃ alloys. *Physical Review B*, 92(8).
[doi:10.1103/physrevb.92.085201](https://doi.org/10.1103/physrevb.92.085201)
13. Rashad, M. M., Turkey, A. O., & Kandil, A. T. (2013). Optical and electrical properties of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ nanopowders at different Sr²⁺ ion content. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24(9), 3284–3291.
[doi:10.1007/s10854-013-1244-9](https://doi.org/10.1007/s10854-013-1244-9)
14. Parida, S., Rout, S. K., Gupta, N., & Gupta, V. R. (2013). Solubility limits and microwave dielectric properties of Ca(Zr_xTi_{1-x})O₃ solid solution. *Journal of Alloys and Compounds*, 546, 216–223. [doi:10.1016/j.jallcom.2012.08.076](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.08.076)
15. Marrero-López, D., Romero, R., Martín, F., & Ramos-Barrado, J. R. (2014). Effect of the deposition temperature on the electrochemical properties of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} cathode prepared by conventional spray-pyrolysis. *Journal of Power Sources*, 255, 308–317. [doi:10.1016/j.jpowsour.2014.01.021](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.021)
16. Christen, H.-M., Knauss, L. A., & Harshavardhan, K. S. (1998). Field-dependent dielectric permittivity of paraelectric superlattice structures. *Materials Science and Engineering: B*, 56(2-3), 200–203.
[doi:10.1016/s0921-5107\(98\)00237-2](https://doi.org/10.1016/s0921-5107(98)00237-2)
17. Wong, T. K.-Y., Kennedy, B. J., Howard, C. J., Hunter, B. A., & Vogt, T. (2001). Crystal Structures and Phase Transitions in the SrTiO₃–SrZrO₃ Solid Solution. *Journal of Solid State Chemistry*, 156(2), 255–263.
[doi:10.1006/jssc.2000.8896](https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8896)
18. Yang, Y., Luo, S., Dong, F., Ding, Y., & Li, X. (2015). Synthesis of High-Phase Purity SrTi_{1-x}Zr_xO₃ Ceramics by Sol-Spray Pyrolysis Method. *Materials and Manufacturing Processes*, 30(5), 585–590.
[doi:10.1080/10426914.2014.984305](https://doi.org/10.1080/10426914.2014.984305)
19. P. H. Liang, L. Teng, Y. S. Liang, L. Yi Ming *Advanced Materials Research* Vols. 846-847 (2014) pp 1919-1922 Online: 2013-11-21
20. McKnight, R. E. A., Kennedy, B. J., Zhou, Q., & Carpenter, M. A. (2008). Elastic anomalies associated with transformation sequences in perovskites: II. The strontium zirconate–titanate Sr(Zr,Ti)O₃ solid solution series. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(1), 015902.
[doi:10.1088/0953-8984/21/1/015902](https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/1/015902)

21. Zhang, Z., Koppensteiner, J., Schranz, W., & Carpenter, M. A. (2010). Anelastic loss behaviour of mobile microstructures in SrZr_{1-x}Ti_xO₃ perovskites. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(29), 295401. doi:10.1088/0953-8984/22/29/295401
22. Parida, S., Rout, S. K., Subramanian, V., Barhai, P. K., Gupta, N., & Gupta, V. R. (2012). Structural, microwave dielectric properties and dielectric resonator antenna studies of Sr(Zr_xTi_{1-x})O₃ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 528, 126–134. doi:10.1016/j.jallcom.2012.03.047
23. Celik, G., & Cabuk, S. (2013). First-principles study of electronic structure and optical properties of Sr(Ti,Zr)O₃. *Open Physics*, 11(3). doi:10.2478/s11534-013-0176-6
24. Chen, C., Wei, Y., Chen, D., & Jiao, X. (2008). SrTi_{1-x}Zr_xO₃ uniform particles: Low-temperature synthesis, characterization and sintered properties. *Journal of Materials Processing Technology*, 205(1-3), 432–438. doi:10.1016/j.jmatprotec.2007.11.202
25. Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133–A1138. doi:10.1103/physrev.140.a1133
26. Blaha, P., Schwarz, K., Sorantin, P., & Trickey, S. B. (1990). Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems. *Computer Physics Communications*, 59(2), 399–415. doi:10.1016/0010-4655(90)90187-6

***Chapitre 1 : Présentation des
matériaux***

1.1 Introduction

1.1.1 Titanate de strontium - SrTiO_3 (STO)

SrTiO_3 présente une structure cubique avec un groupe spatial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ à température ambiante comme le montre la figure 1.5. Sur la base de différentes données, Doïchilovich et al affirment que les transitions de phase observées sont cristallisées à partir de SrTiO_3 à 10, 30, 65 et 105 K. Par conséquent, les travaux expérimentaux ne montreront pas de preuves de transitions, sauf pour la dernière, à 105 K. Et sa structural transition est du type dislocation, s'accompagnant d'un changement de symétrie du cristal tétragonale en cubique, à mesure que la température augmente .

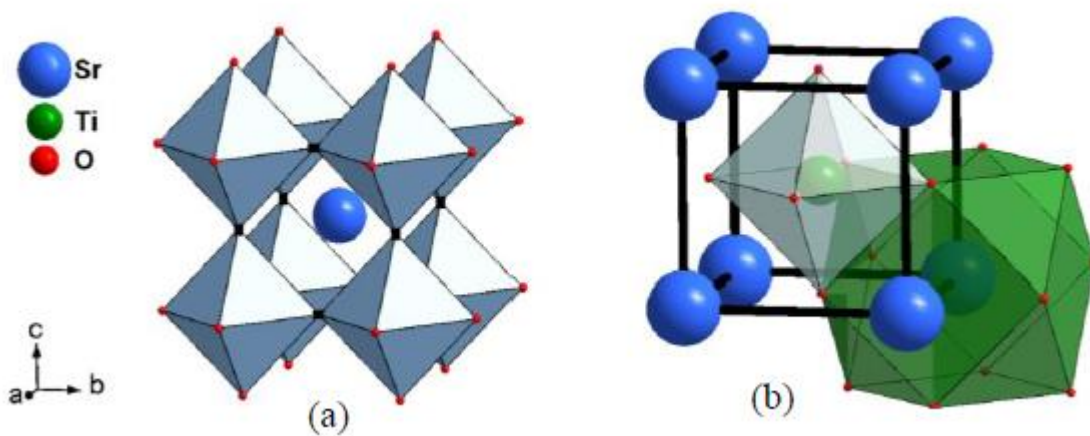


Figure 1.1 : (a) Structure cubique de SrTiO_3 et (b) octaédriques et dodécaédriques. Obtenu par le logiciel Diamond3 basé sur les positions atomiques théoriques de Sr, Ti et O sur cette structure.

Le titanate de strontium, SrTiO_3 , est un semi-conducteur avec une bande interdite indirecte de 3,2 à 3,4 eV, en plus d'être un matériaux ferroélectriques plus populaires, utilisés dans les supports isolants en silicium utilisés dans les dispositifs MIS (métal-isolant-semi-conducteur), peut également être utilisé, mémoire dynamique d'accès randômico (DRAM), en raison de sa constante diélectrique élevée, de ses faibles pertes diélectriques, de sa capacité de renforcement de charge élevée, de ses propriétés d'isolation et d'un coefficient de capacité à faible dépendance à la température . Il peut également être appliqué aux appareils qui sont réglés par micro-ondes en raison du comportement non linéaire du comportement admissible des ondes micro-ondes et d'une perte diélectrique raisonnablement faible , et en tant que capteur d'oxygène car il est stable à des températures plus élevées et chimiquement environnements agressifs et peut toujours être appliqué comme photocatalyseur .

1.1.2 Titanate de zirconium - SrZrO_3 (SZO)

Le zirconium de strontium, SrZrO_3 , est un matériau diélectrique et anti ferroélectrique avec un grand potentiel pour une variété d'applications technologiques, principalement dans les appareils électroniques. A la différence de SrTiO_3 ou SrZrO_3 , il a une structure orthorhombique de groupe spatial Pbnm qui provient des distorsions de deux octaèdres de ZrO_6 , figure 1.6. Cette structure tridimensionnelle ou environnement local de l'ion de métal de transition d^{10} , Sn^{4+} , est maintenue, comme pour Ti^{4+} dans SrTiO_3 , donc les inclinaisons entre les octaèdres ZrO_6 favorisent des changements importants dans l'environnement local du métal alcalin terreux, Sr^{2+} .

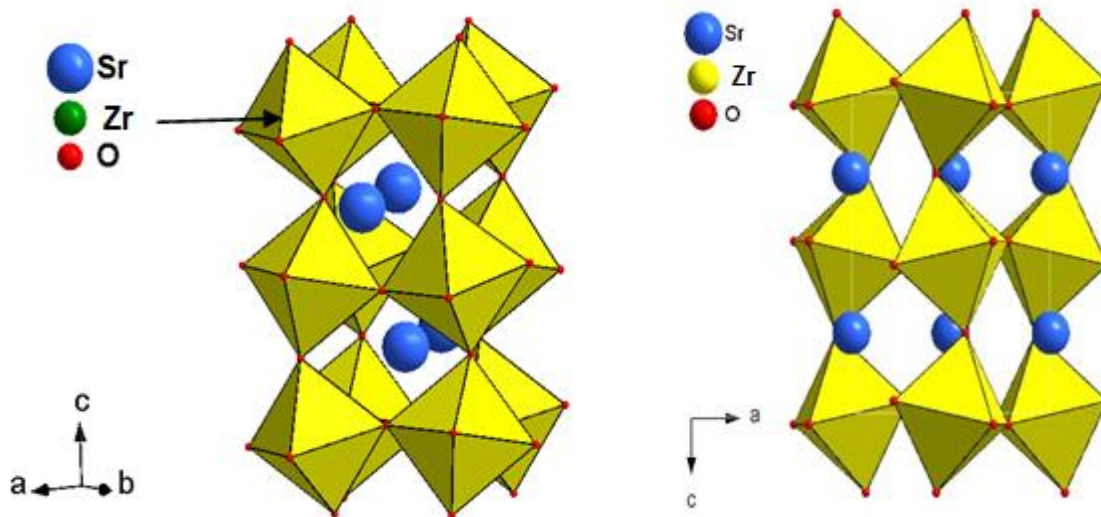


Figure 1.2 : Structure orthorhombique Pbnm de SrZrO_3 . Obtenu par le logiciel Diamond3 basé sur les positions atomiques théoriques de Sr, Zr et O Sur cette structure.

Le $\text{SrTiO}_3/\text{SrZrO}_3$ est utilisé comme isolant ayant une structure pérovskite et para électrique à température ambiante. L'atome Ti^{4+} est six fois et est coordonné par O^{-2} , alors que chaque ion Sr^{+2} est entouré de quatre octaèdres $\text{TiO}_6/\text{ZrO}_6$. Les ions Sr^{+2} et O^{-2} présentent le caractère de liaison ionique. Au sein des octaèdres $\text{TiO}_6/\text{ZrO}_6$, une hybridation des états $\text{O}^{-2}p$ et des états $\text{Ti} - 3d/\text{Zr} - 4d$ conduit à une liaison covalente prononcée. $\text{SrTiO}_3/\text{SrZrO}_3$ et leurs alliages solides $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Zr}_{(x)}\text{O}_3$ ont une structure unique en raison des propriétés de liaison ionique-covalente mixtes.

1.2 Les alliages de Zirconium et Titanate de Strontium - Sr (Ti, Zr) O₃ (STZO)

En raison de la grande importance de deux titanates, ces matériaux ont été largement étudiés ces dernières années. Sous forme conjuguée, A (Ti, Zr) O₃, en même temps, suscitera un plus grand intérêt après avoir découvert la forte expansion des transitions de phase ferroélectriques vers une solution solide de titanate et de zirconium de baryum Ba (Ti_{1-x}Zr_x) O₃. Le titanate de strontium (SrTiO₃), le zirconate de strontium (SrZrO₃) et leurs solutions solides SrTi_(1-x)Zr_(x)O₃ sont des membres importants de la classe des structures pérovskites de formule générale ABO₃ [1], sont utilisés dans des applications à haute température telles que les piles à combustible, l'électrolyse à la vapeur et les capteurs d'hydrogène gazeux. Le développement de la céramique quaternaire SrTi_{1-x}Zr_xO₃ permet d'introduire de nouvelles fonctionnalités dans les dispositifs semi-conducteurs: les propriétés optoélectroniques de ces matériaux peuvent être efficacement contrôlées en ajustant la composition (x) de ces composés. Les composés SrTi_(1-x)Zr_(x)O₃ pourraient présenter un intérêt notamment pour la fabrication de photo-détecteurs UV qui ont de nombreuses applications, aussi bien civiles que militaires. De plus, sont utilisés comme supraconducteurs et céramiques haute tension. En plus de son utilisation dans la fabrication de dispositifs piézoélectriques. Certaines équipes se sont récemment intéressées au développement et à la caractérisation des composés SrTi_(1-x)Zr_(x)O₃. Cependant, les propriétés des composés SrTi_(1-x)Zr_(x)O₃ sont mal connues.

La raison de la piézoélectricité est basée sur l'inclinaison octaédrique des atomes d'oxygène. L'inclinaison octaédrique est classée par ses différentes combinaisons possibles. Cette classification est rapportée par Glazer selon l'inclinaison octaédrique autour de chaque axe. Fondamentalement, cette classification est dans le plan et hors du plan. Dans le plan est l'endroit où chaque octaèdre d'oxygène tourne dans la même direction le long d'un axe. Hors du plan est l'endroit où chaque octaèdre d'oxygène tourne dans la direction opposée le long d'un axe.

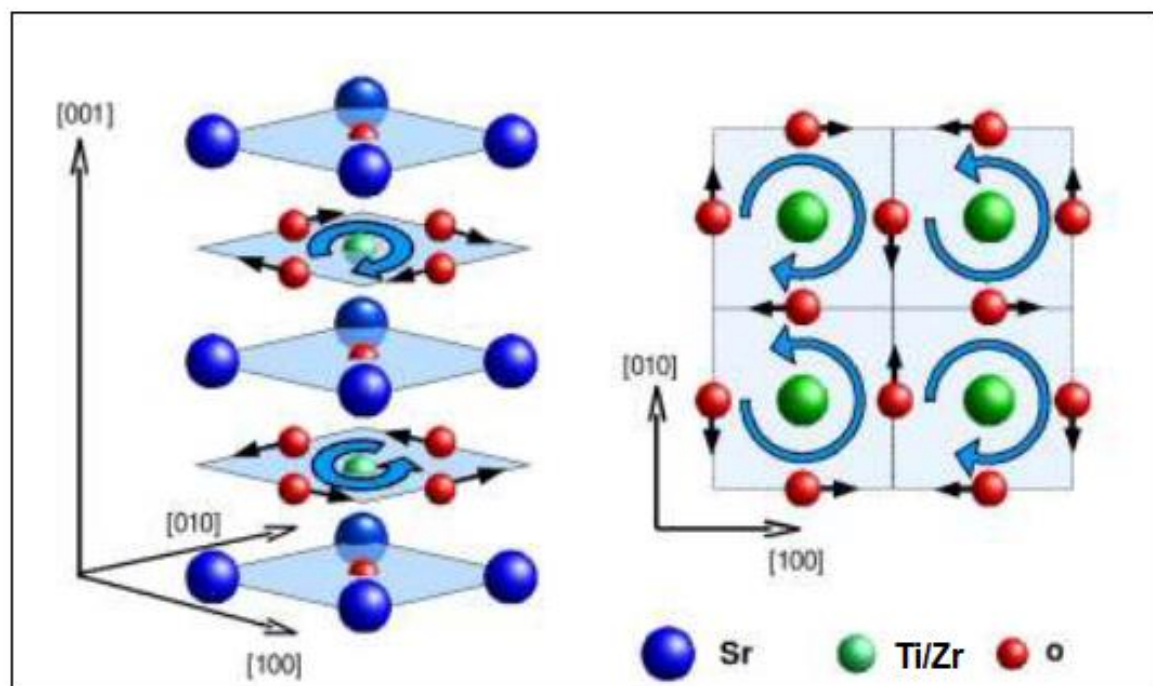


Figure 1.3 : Déplacement des atomes dans la phase tétragonale de $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Zr}_{(x)}\text{O}_3$.

Malgré la variété des propriétés du SrZrO_3 et du SrTiO_3 et des composés liés à ces oxydes, les propriétés liées à la solution solide $\text{Sr}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ (STZO) n'ont pas encore été explorées.

Khunrattanaphon et al ont synthétisé un matériaux photocatalyseur nanocristallin mésoporeux basé sur $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0$ à $1,0$) en utilisant la méthode sol-gel. Formis a validé les effets du rapport molaire Ti: Zr dans le système $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$ à la température de calcination indiquée. Les résultats révéleront que le photocatalyseur $\text{SrTi}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$ calciné à 700°C présente une constante de réaction plus élevée parmi tous les photocatalyseurs du système $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$. Les résultats sont expliqués en considérant la surface spécifique plus élevée de $\text{SrTi}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$. Selon les auteurs, cela indique que ce photocatalyseur présente des sites de réaction plus actifs en surface que les autres photocatalyseurs, augmentant ainsi une activité photocatalytique plus élevée. De plus, $\text{SrTi}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$ présente une capacité d'absorption plus élevée dans la région visible, ce qui suggère qu'un tel composé peut être plus facilement excité par l'irradiation UV par rapport à d'autres photocatalyseurs.

Tableau 1.1 : Numéros atomiques, Configurations électroniques et Rayon ionique (mesuré) des éléments constituant STZO25, STZO50, STZO75.

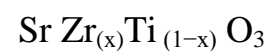
Élément	Numéro atomique (Z)	Configuration électronique	Rayon ionique (mesuré) (Pm) (pico mètre = 10^{-12} m)
Strontium (Sr)	38	[Kr] $5s^2$	118
Titane (Ti)	22	[Ar] $3d^2 4s^2$	61
Zirconium (Zr)	40	[Kr] $4d^2 5s^2$	72
Oxygène (O)	8	[He] $2s^2 2p^4$	140

Peu d'informations concernant les propriétés des pérovskites $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Zr}_{(x)}\text{O}_3$ sont disponibles dans la littérature. Cette étude permettra de mieux comprendre les propriétés des alliages $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Zr}_{(x)}\text{O}_3$.

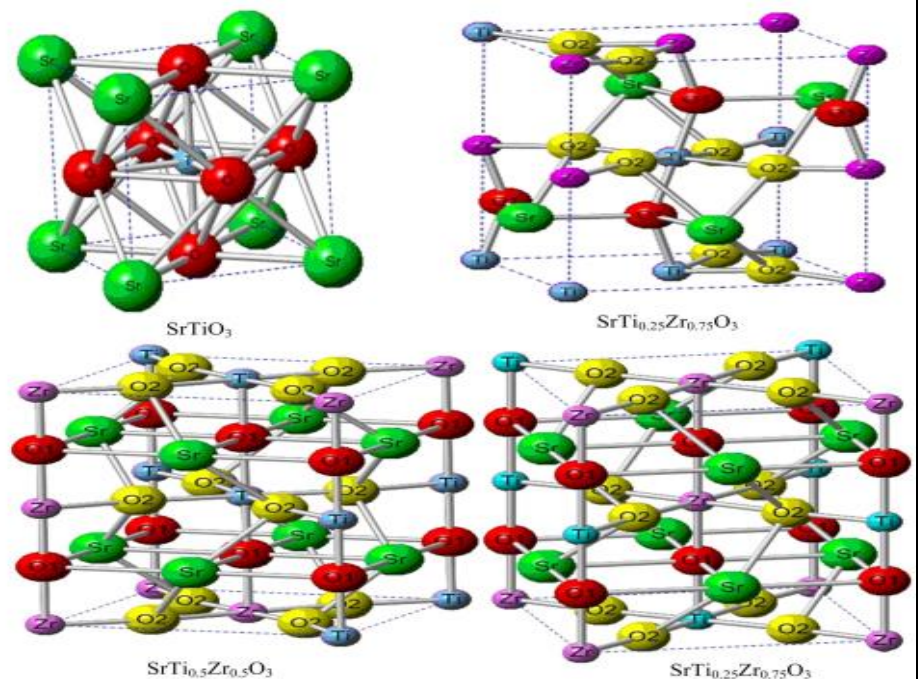
1.3 Les pérovskites : $\text{SrTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$, $\text{SrTi}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_3$ et $\text{SrTi}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_3$

Les configurations électroniques et les numéros atomiques et rayon ionique (mesuré) des éléments Sr, Zr, Ti, O sont donnés dans le tableau 1.1. la structure cristalline représentée dans la figure 1.4

Figure. 1.4 : Structures cristallines d'échantillons



($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$).



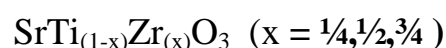
Les céramiques $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ont été synthétisées avec succès à partir de poudres par la méthode de pyrolyse sol-spray. La substitution de Ti^{4+} par Zr^{4+} dans la série $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$ a induit des changements de symétrie cristalline, la morphologie et la bande interdite. Les céramiques en phase pure étaient atteintes à $1250\text{ }^\circ\text{C}$ [2]. Les composés présentent trois structures de type perovskite cristalline différentes en fonction de la composition chimique: cubique ($0,0 \leq x \leq 0,2$), tétragonale ($0,3 \leq x \leq 0,6$) et orthorhombique ($0,7 \leq x \leq 1,0$).

La substitution de Ti^{4+} par Zr^{4+} dans la solution solide se traduit par une augmentation de l'énergie de la transition [3]. Des mesures supplémentaires ont été effectuées sur les échantillons tétragonaux à température ambiante à $x = 0,5, 0,75$ [4]. Les valeurs expérimentales des paramètres de réseau [4] sont rapportées dans le tableau I.2. J. Moghadam et al [5], démontrent que l'ingénierie de la bande interdite peut être exploitée pour réaliser des hétérojonctions fonctionnelles d'oxyde cristallin semi-conducteur. SZTO peut servir de plate-forme électrique structurée en pérovskite à haut-K pour intégrer les fonctionnalités diélectriques, ferroélectriques et ferromagnétiques des oxydes sur les semi-conducteurs, et l'effet de la substitution Zr dans SZTO sur l'alignement de bande à l'interface peut être vu dans les mesures de fuite de charge à travers les hétérojonctions, En tant que barrière tunnel candidate, le SZTO est monocristallin, ce qui pourrait potentiellement améliorer l'efficacité de l'injection [6]. De plus, la hauteur de la barrière est réglable grâce au contrôle de la teneur en Zr.

d'autre part, pour le cas de $\text{Sr}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$, Weston, L et al [7] conclut que la constante de réseau diminue linéairement avec l'augmentation de la concentration de Ti. Notez également que, la bande interdite a montré une forte flexion en raison de la directionnalité des orbitales $\text{Ti} / \text{Zr} d$, et par conséquent, le CBO (The conduction-band offset) à une hétérojonction STO / STZO ne devrait pas être significatif pour STZO à faible teneur en Ti (ce qui aurait un effet négatif sur le confinement des porteurs pour les puits quantiques STO) .

Paramètres de réseau	x = 0.25	x = 0.50	x = 0.75
a	5.5997	5.6753	5.7318
b	5.5997	5.6753	5.7318
c	7.9150	8.0131	8.1216
les positions atomiques			
Sr	0.023	0.00	0.0029
	-0.006	0.50	0.5152
Ti / Zr	0.031	0.19	0.05
	-0.026		
O(1)	0.048	0	-0.078
	0.003	0	-0.009
O(2)	0.271	1.97	0.2292
	0.007	0.284	0.2782

Tableau 1.2 : Paramètres de réseau et positions atomiques dans



L'oxyde de zirconium et de strontium titane $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Zr}_{(x)}\text{O}_3$ est un matériau diélectrique très important qui peut être utilisé dans les condensateurs à couche barrière multicouche ou à couche limite de grain (GBLBC), les dispositifs électroluminescents (EL), etc. En raison de sa constante diélectrique élevée et de sa faible perte diélectrique [8]. $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Zr}_{(x)}\text{O}_3$ est formé par la substitution d'ions Ti^{4+} (poids atomique de 47,9 g / mol, rayon ionique de 74,5 pm) par des ions Zr^{4+} (poids atomique de 91,2 g / mol, rayon atomique de 86 pm) en B-site de la pérovskite ABO_3 [9] le matériau a attiré une attention considérable car Zr^{4+} est chimiquement plus stable que Ti^{4+} .

Dans les Refs. [2] et [10] il ya une transition de phase à 1250 C° et a la température ambiante , Cependant pour d'autres [11], la transition de phase est obtenue expérimentalement à 1450 C° et théoriquement à 298 K [7].

D'autres travaux ils ont fixé la phase cubique jusqu'à 1550 C°. Ces résultats justifient les faibles variations de volume et d'énergie. En d'autres termes, la phase tétragonale est considérée comme pseudo-cubique [7].

1.4 Applications des méthodes *ab-initio*

Les méthodes *ab-initio* ont ouvert une large voie devant les théoriciens à fin d'explorer diverses grandeurs physiques de plusieurs matériaux mis en question, on peut citer quelques-unes qui sont vraiment intéressantes :

- La structure cristallographique ou moléculaire la plus stable.
- Les paramètres structuraux (paramètre de maille et organisation de la maille).
- Les énergies d'activation de diffusion des atomes en volume.
- Les énergies de fautes d'empilements.
- Les fréquences de vibration du réseau cristallographique (phonons).
- Les constantes élastiques et le module de compressibilité.
- La configuration atomique d'un défaut cristallographique ponctuel.
- La nature des liaisons chimiques.
- La densité des états et la structure de bande électronique.
- Les propriétés magnétiques en volume et en surface.

Références

1. Hongchu Du et al, Surface Atomic Structure and Growth Mechanism of {1 0 0}-Faceted Perovskite Oxide Nanocubes ,
[doi: 10.1002/9783527808465.EMC2016.5813](https://doi.org/10.1002/9783527808465.EMC2016.5813)
2. Yang, Y., Luo, S., Dong, F., Ding, Y., & Li, X. (2015). Synthesis of High-Phase Purity SrTi(1-x)Zr(x)O₃ Ceramics by Sol-Spray Pyrolysis Method. *Materials and Manufacturing Processes*, 30(5), 585–590.
[doi:10.1080/10426914.2014.984305](https://doi.org/10.1080/10426914.2014.984305)
3. López-Pacheco, G., Villafuerte-Castrejón, M. E., Barrera-Calva, E., & González, F. (2018). Modulation of the Pr³⁺ luminescence in the SrTi(1-x)Zr(x)O₃ solid solution. *Journal of Alloys and Compounds*, 753, 138–148.
[doi:10.1016/j.jallcom.2018.04.156](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.156)
4. Wong, T. K.-Y., Kennedy, B. J., Howard, C. J., Hunter, B. A., & Vogt, T. (2001). Crystal Structures and Phase Transitions in the SrTiO₃–SrZrO₃ Solid Solution. *Journal of Solid State Chemistry*, 156(2), 255–263.
[doi:10.1006/jssc.2000.8896](https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8896)
5. Jahangir-Moghadam, M., Ahmadi-Majlan, K., Shen, X., Droubay, T., Bowden, M., Chrysler, M., ... Ngai, J. H. (2015). Band-Gap Engineering at a Semiconductor-Crystalline Oxide Interface. *Advanced Materials Interfaces*, 2(4), 1400497. [doi:10.1002/admi.201400497](https://doi.org/10.1002/admi.201400497)
6. Butler, W. H., Zhang, X.-G., Schulthess, T. C., & MacLaren, J. M. (2001). Spin-dependent tunneling conductance of Fe|MgO|Fe sandwiches. *Physical Review B*, 63(5). [doi:10.1103/physrevb.63.054416](https://doi.org/10.1103/physrevb.63.054416)
7. Weston, L., Janotti, A., Cui, X. Y., Himmetoglu, B., Stampfl, C., & Van de Walle, C. G. (2015). Structural and electronic properties of SrZrO₃ and Sr(Ti,Zr)O₃ alloys. *Physical Review B*, 92(8). [doi:10.1103/physrevb.92.085201](https://doi.org/10.1103/physrevb.92.085201)
8. Chen, C., Wei, Y., Chen, D., & Jiao, X. (2008). SrTi(1-x)Zr(x)O₃ uniform particles: Low-temperature synthesis, characterization and sintered properties. *Journal of Materials Processing Technology*, 205(1-3), 432–438.
[doi:10.1016/j.jmatprotec.2007.11.202](https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.11.202)
9. Shan, D., Qu, Y. F., & Song, J. J. (2007). Dielectric properties and substitution preference of yttrium doped barium zirconium titanate ceramics. *Solid State Communications*, 141(2), 65–68.
[doi:10.1016/j.ssc.2006.09.050](https://doi.org/10.1016/j.ssc.2006.09.050)

- 10 McKnight, R. E. A., Kennedy, B. J., Zhou, Q., & Carpenter, M. A. (2008). Elastic anomalies associated with transformation sequences in perovskites: II. The strontium zirconate–titanate $\text{Sr}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ solid solution series. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(1), 015902. [doi:10.1088/0953-8984/21/1/015902](https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/1/015902)
- 11 Parida, S., Rout, S. K., Subramanian, V., Barhai, P. K., Gupta, N., & Gupta, V. R. (2012). Structural, microwave dielectric properties and dielectric resonator antenna studies of $\text{SrTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 528, 126–134. [doi:10.1016/j.jallcom.2012.03.047](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.03.047)

Chapitre 2 : Cadre théorique

2.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité : DFT

- 2.1.1 Principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité**
- 2.1.2 Théorème de Hohenberg et Kohn**
- 2.1.3 Equations de Kohn et Sham**
- 2.1.4 La fonctionnelle d'échange-corrélation**
- 2.1.5 L'approximation de la densité locale (LDA)**
- 2.1.6 L'approximation du gradient généralisé (GGA)**
- 2.1.7 Fonctionnalités de densité de LDA à GGA**
- 2.1.8 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBj**
- 2.1.9 Procédure d'auto-cohérence de calcul du potentiel**

2.2. Méthodes de calcul

- 2.2.1 Les méthodes de calcul**
- 2.2.2 Les bases de la méthode de calcul**
- 2.2.3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) (Andersen-1975)**
- 2.2.4 La méthode des ondes planes augmentées (APW) (Slater-1964)**
- 2.2.5 Principe de la méthode LAPW**
- 2.2.6 Implémentations de la DFT**
- 2.2.7 CODE DE CALCUL**
 - 2.2.7.1 Description générale du code de calcul wien2k**
 - 2.2.7.2 Déroulement du calcul**
- 2.2.8 Conclusion**

2.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité : DFT

2.1.1 Principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité

La solution d'un tel problème ainsi que sa représentation analytique s'annonce une tâche difficile compte tenu de la mémoire limitée des outils informatiques. Cependant, il est possible de reformuler le problème en employant les théorèmes et les approximations adaptés. La théorie de la densité fonctionnelle aurait suscité peu de curiosité de nos jours, si ce n'est dans le cadre du théorème établi par Kohn et Sham [1], ce qui l'a rendue utile à travers des approximations sur les fonctionnelles de l'état fondamental, et ce, afin de décrire les systèmes réels à plusieurs électrons. L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux de Thomas [2] et Fermi [3] en 1927. Bien que leurs approximations ne soient pas suffisamment appropriées pour des calculs de structure électronique, cette approche élucide la manière de fonctionnement de la DFT. Dans leur premiers travaux, Thomas et Fermi ont écarté les interactions entre les électrons, considérant ainsi le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité (locale). Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange-corrélation qui surgissent entre les électrons, cependant ce défaut fut corrigé par Dirac [4] en 1930, qui a introduit l'approximation d'échange locale. La DFT s'est donnée pour le but de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction avec les noyaux ponctuels.

2.1.2 Théorème de Hohenberg et Kohn

L'approche de Hohenberg et Kohn vise à faire de la DFT

une théorie exacte pour les systèmes à plusieurs corps,

basée sur 2 théorèmes :

Théorème 1 : « pour un système d'électrons en interaction,

le potentiel externe $V_{\text{ext}}(\vec{\mathbf{r}})$ est déterminé d'une façon

unique, à une constante près, par la densité électronique

de l'état fondamental $\rho(\vec{\mathbf{r}})$. Ce théorème met en évidence

une correspondance unique entre le potentiel extérieur



et la densité électronique. Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur Hamiltonien et à travers ce dernier, les propriétés du système peuvent être calculées.

Mathématiquement parlant: la valeur attendue de l'état fondamental de toute observable \hat{O} , est une fonctionnelle unique de la densité électronique exacte à l'état fondamental : $\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = O[\rho]$

Théorème 2 : Le minimum de la fonctionnelle d'énergie totale $E(\rho)$ du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$, par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe variationnel :

$$E_0 = E(\rho_0) = \min_{\rho} E(\rho) \quad (2-1)$$

Pour trouver ρ_0 correspondant à l'état fondamental, on doit minimiser $E(\rho)$ avec la condition

$$\int \rho(r) d^3r = N$$

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \{E(\rho) - \lambda \int \rho(r) d^3r\} = 0 \quad (2-1.a)$$

En principe le problème se résume à minimiser l'énergie totale du système en respectant les variations de la densité régie par la contrainte sur le nombre de particules $\int n(r) d^3r = Ne$ à ce stade la DFT permet de reformuler le problème mais pas de le résoudre compte tenu de la méconnaissance de la forme de la fonctionnelle $E_{HK}[n]$ avec :

$$E_{HK}[n] = T[n] + E_{int}[n] + \int d^3r V_{ext}(r) + E_{nn}(R) \quad (2-1.b)$$

En résumé Hohenberg et Kohn énoncèrent les théorèmes suivant:

- La densité électronique $\rho(r)$ détermine le potentiel extérieur V_{ext} . Quand on connaît la densité, on connaît le potentiel extérieur.
- L'énergie de l'état fondamental est obtenue à partir de la densité électronique exacte. Cela établit un principe variationnel pour l'énergie. Cependant ces théorèmes ne permettent pas de construire l'application $\rho(r) \rightarrow \Psi[\rho]$ qui permet de déterminer $F_{HK}[\rho]$.

Par ces théorèmes, Hohenberg et Kohn déplacent le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger multiélectronique (2 - 2).

$$H_{el}\psi(\{\vec{r}_i\}) = E_{el}\psi(\{\vec{r}_i\}) \quad (2-2)$$

La DFT dit que, si l'on connaît la forme de la fonctionnelle, il est relativement facile de déterminer l'énergie de l'état fondamental dans un potentiel externe donné. Tout le problème réside donc maintenant dans la formulation de cette fonctionnelle $F[\rho]$. En particulier, il n'y a pas d'expression analytique pour $T[\rho]$ la fonctionnelle de la densité de l'énergie cinétique du système des N électrons en interaction.

2.1.3 Equations de Kohn et Sham

Pour mener à bien le calcul de la minimisation de l'énergie totale, telle qu'elle est définie dans l'équation (2-3), Kohn et Sham ont appliqué le principe variationnel, non pas par rapport à $\rho(\vec{r})$, mais par rapport aux orbitales. Pourtant, les orbitales ne peuvent pas varier arbitrairement car elles doivent être orthonormales (car sinon la densité et l'énergie cinétique n'auraient pas la même forme).

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (2-3)$$

Il faut donc contraindre la fonction d'onde comme suit :

$$\int \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) d^3\vec{r} = \delta_{ij} \quad (2-4)$$

On définit alors la fonctionnelle

$$\Omega = E[\rho] - \sum_{ij} \varepsilon_{ij} \int \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) d^3\vec{r}, \quad (2-5)$$

où les coefficients ε_{ij} sont des multiplicateurs de Lagrange.

Le minimum de $E[\rho]$ avec les contraintes (2-4) est ensuite donné par la solution :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i = \sum_j \varepsilon_{ij} \psi_j \quad (2-6)$$

avec

$$V_{eff} = V_{ext} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2-7)$$

Comme le potentiel V_{eff} , appelé aussi potentiel de Kohn-Sham, est réel (c'est la dérivée fonctionnelle d'une énergie par une densité, qui sont toutes deux réelles), le hamiltonien effectif de l'équation (2-6) est hermitique. Donc la matrice ε_{ij} est hermitique et on peut la diagonaliser.

C'est ainsi que l'on obtient les fameuses équations de Kohn-Sham :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (2-8)$$

Dans les codes de calcul de structures électroniques reposant sur la DFT, la minimisation de l'énergie totale du système se fait donc en résolvant de façon autocohérente les équations de Kohn-Sham (2-7). Ce sont des équations de type Schrödinger, dont les solutions sont des orbitales monoélectroniques.

Après résolution des équations (2-7), l'énergie totale du système dans son état fondamental est donnée par [5]:

$$E_{GS} = \sum_i^{N_e} \varepsilon_i - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + E_{xc}[\rho] - \int \rho(\vec{r}) \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} d^3\vec{r} \quad (2-9)$$

La DFT est une théorie exacte dans la mesure où la densité qui minimise l'énergie totale (2-3) est aussi la densité du système de N_e électrons en interaction [6]. Mais bien qu'exacte, à ce stade cette théorie est inutile car on ne sait pas exprimer le potentiel d'échange et de corrélation qui apparaît dans l'équation (2-7) sous la forme :

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2-10)$$

2.1.4. La fonctionnelle d'échange-corrélation

L'élaboration des équations de Kohn et Sham a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Ainsi, pour résoudre les équations de Kohn et Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois types : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique. L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques.

Il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver dans un même état. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde. L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter électronique coulombienne en $\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$. Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur.

Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé dans la théorie de Hartree-Fock.

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de "self-interaction", qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons. La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

2.1.5. L'approximation de la densité locale (LDA)

Dans l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA), il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme. Ce qui revient à effectuer les deux hypothèses suivantes :

- Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située en \vec{r} .
- La densité $\rho(\vec{r})$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de \vec{r} .

Cette approximation consiste donc à considérer que la contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme.

L'énergie d'échange-corrélation (LDA) peut être écrite sous la forme:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (2-11)$$

dans la quelle $\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

A partir de $\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$, le potentiel d'échange-corrélation $V_{XC}^{LDA}(\vec{r})$ peut être obtenu d'une façon variationnel selon l'équation :

$$V_{XC}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r})\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (2-12)$$

La LDA suppose que la fonctionnelle $\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$ est purement locale. Cette énergie est composée de deux termes :

$$\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_X[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_C[\rho(\vec{r})] \quad (2-13)$$

où : $\varepsilon_X[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et $\varepsilon_C[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie de corrélation. L'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniforme est donnée, en $\rho^{1/3}$ par la formule de Dirac-Fermi et définie, en unités atomiques comme suit :

$$\varepsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -0.4581/r_s \quad (2-14)$$

en unités atomiques où le paramètre r_s est appelé rayon de la sphère de Wigner (quelques fois appelé rayon de Seitz) avec $r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{1/3}$. Le paramètre r_s correspond physiquement au rayon d'une sphère qui englobe une seule unité de charge électronique. Il est généralement admis dans la littérature d'utiliser le paramètre r_s plutôt que ρ pour décrire l'énergie de corrélation. La partie corrélation a été estimée en premier par Wigner comme :

$$\varepsilon_C^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad (2-15)$$

D'autre part, l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons libres de densité uniforme à été modélisée dans une simulation Monte Carlo par Ceperly et Alder [7], et a été paramétrisée par Perdew et Zunger [8] par :

$$\varepsilon_C^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s} \quad \text{où } r_s > 1 \quad (2-16)$$

$$\varepsilon_C^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -0.0480 + 0.0311\ln r_s - 0.0116r_s + 0.0020r_s \ln r_s \quad \text{où } r_s < 1 \quad (2-17)$$

D'autres paramétrisations pour l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons homogène parmi elles figurent entre autres celles de Kohn et Sham [1], Hedin et Lundqvist [9] et celle de Perdew et Wang [10].

2.1.6. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

C'est une amélioration de la LDA dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$. Ainsi la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Dans ce cas, la contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (2-18)$$

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

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

On trouve différentes paramétrisations pour la GGA dont celles de Perdew et al (1991) [11] et Perdew et al (1996) [12] et les versions les plus courantes sont celles de Perdew et Wang [13] et Perdew [14].

2.1.7. Fonctionnalités de densité de LDA à GGA

Pour les calculs ab initio en chimie quantique, science des matériaux, biochimie et nanoélectronique, la théorie fonctionnelle de densité de Kohn – Sham est une méthode largement utilisée pour résoudre le problème fondamental à plusieurs électrons. La théorie fonctionnelle de la densité nécessite des approximations pour l'énergie \mathbf{xc} d'échange – corrélation en tant que fonctionnelle de la densité. Les approximations les plus simples sont l'approximation de densité locale LDA et l'approximation LSD de densité de spin locale, qui utilisent l'énergie \mathbf{xc} du gaz d'électrons uniforme respectivement non polarisé en spin et polarisé en spin comme entrée.

Les approximations de gradient généralisées les GGA vont au-delà des descriptions LDA et LSD en incluant des gradients de densité et améliorent considérablement les résultats calculés. Des expressions simples pour les corrections de gradient ont été trouvées récemment à partir d'une simple dérivation non empirique dans Réf. [16]. Sous-programmes qui évaluent la densité énergétique et le potentiel de la Réf. 25 sont disponibles `w x` depuis `perdew@mailhost.tcs.tulane.edu`, ou sur le Web à `http://rrwww.phy.tulane.edu` ; `kieronrdft.html`. Nous résumons certaines réussites de GGA :

1. Les énergies d'atomisation des molécules sont meilleures dans le GGA que dans le LSD; pour 20 molécules simples, l'erreur absolue moyenne passe de 31,4 kcal/mol dans le LSD à 7,9 kcal/mol dans le GGA [16].
2. Les courbes d'énergie de liaison des dimères de gaz rares sont plus réalistes en GGA qu'en LSD [17-19].
3. Les constantes de réseau des métaux alcalins sont environ 4% trop petites dans le LSD, mais juste dans GGA [15]. Des corrections plus petites du LSD sont trouvées pour Si et Ge [20,21].
4. Les constantes de réseau et les modules de volume des métaux de transition sont meilleurs dans GGA [22].
5. Les pressions de transition de structures plus ouvertes vers des structures plus compactes sont souvent améliorées par GGA [23].
6. Pour les états de positrons et les caractéristiques d'annihilation, la méthode de correction de gradient généralisée pour décrire les effets de corrélation positron-électron dans les solides montre une amélioration systématique par rapport à la LDA. résultats [24].
7. GGA a été appliqué avec succès au calcul ab initio d'une mono vacance dans Si.
8. Les méthodes DFT de spin polarisé corrigée par gradient ont été appliquées avec succès dans le traitement ab initio de nouveaux amas de bore et de nouveaux composés multicouches amas de bore, nanotubes, « feuilles de bore » [25].
9. Les résultats du diagramme de phase $p-T$ controversé de BN donnent un exemple du pouvoir prédictif élevé des méthodes DFT qui incluent des corrections non locales de la fonction [26,27].

les points, qui sont liés à la microélectronique, Kaxiras [28,29] et Heggie soulignent l'importance des approximations au-delà de LDA dans les calculs ab initio pour la simulation de dispositifs et de processus.

L'évaluation effectuée par Marco Arrigoni et Madsen[30] sur les performances de deux fonctionnelles de corrélation d'échange différentes dans la prédiction des premiers principes de la conductivité thermique du réseau de semi-conducteurs massifs, à savoir l'approximation de densité locale (LDA) et l'implémentation Perdew-Burke-Ernzerhof de l'approximation de gradient généralisé (GGA). Ont montré que les deux fonctionnelles donnent des résultats en bon accord avec les mesures expérimentales. Une telle cohérence entre les deux fonctionnels peut sembler un peu surprenante, car le LDA est connu pour surlier et le GGA pour adoucir les liaisons interatomiques. Ces caractéristiques devraient grandement affecter la valeur du système interatomique constantes de force (IFC) qui sont nécessaires pour la prédiction des premiers principes pour représenter les semi-conducteurs.

La fonctionnelles GGA a subi de nombreuses révisions, dont certaines sont les plus fréquemment utilisées : Perdew et Wang (PW91) [31], Perdew, Burke, Ernzerhof (PBE) [32, 33], ainsi que la version révisée de (PBE) proposée par Hammer, Hansen et Norskov (RPBE) [34] et la fonctionnelle PBEsol, une version révisée du Perdew-Burke-Ernzerhof GGA qui améliore les propriétés d'équilibre des solides de densité significative [35].

2.1.8 .Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

Comme il est connu, les approximations LDA et GGA sous-estiment beaucoup l'énergie du Gap surtout pour le cas des semiconducteurs; bien évidemment il existe d'autres méthodes qui fournissent des résultats plus proches de ceux détenus expérimentalement comme les fonctionnels hybrides et la méthode GW; mais malheureusement ces dernières, sont plus couteuses. Pour améliorer les résultats prédits, en 2006 Becke et Johnson [36] ont combiné leur propre potentiel d'échange, noté BJ, au potentiel de corrélation de la LDA donnant naissance à une nouvelle approche nommée BJLDA. En 2007 Tran et Blaha [37] ont étudié une série de matériaux avec l'approche nommée BJLDA, mais les résultats trouvés n'étaient pas convainquant, l'énergie du gap est toujours sous-estimée.

Tran et Blaha, en se basant sur la BJLDA, ont amélioré les résultats prédits d'une façon appréciable en introduisant une modification au potentiel d'échange BJ qui devient mBJ (modified Becke Johnson) et qui est souvent désigné par TB, c'est-à-dire Tran et Blaha. Une grande amélioration des énergies du gap a été observée suite à l'utilisation de la mBJ LDA [38].

Le potentiel mBJ LDA est de la forme [39]:

$$V_{x,\sigma}^{mBJ}(\mathbf{r}) = cV_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\mathbf{r})}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}} \quad (2-19)$$

Le terme $V_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r})$ représente le potentiel de Becker-Roussel (BR) [40] modélisant le potentiel coulombien créé par les trous d'échange, $\rho_{\sigma}(\mathbf{r})$ est la densité électronique dépendante du spin, $t_{\sigma}(\mathbf{r})$ représente la densité d'énergie cinétique et enfin, nous avons le paramètre c (2-23):

$$c = -0.012 + 1.023 \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{V_{cell}} \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})} d^3\mathbf{r} \right)^{1/2} \quad (2-20)$$

Tandis que V_{cell} est le volume de la cellule unitaire.

2.1.9. Procédure d'auto cohérence de calcul du potentiel

Le calcul d'une potentielle auto cohérente, ou d'une densité électronique auto cohérente, consiste en fait à résoudre les équations de Kohn et Sham de façon auto cohérente (Self-consistent field). La procédure habituelle est décrite sur le schéma de la figure (2.1).

Le point de départ du calcul est une structure cristalline, ou plus généralement des positions atomiques dans une cellule donnée (on peut donc traiter une structure désordonnée si l'on a des positions atomiques). Pour chaque type d'atome du système étudié, on détermine une densité de charge par un calcul atomique. Ensuite, compte tenu de la position des atomes dans le système, on superpose les densités de charge atomiques, ce qui conduit à une densité du cristal qu'on appelle ρ_{in} , qui devient le point de départ du cycle d'auto cohérence.

Le cycle d'auto cohérence se déroule alors comme suit. A partir de ρ_{in} , on calcule un potentiel en résolvant numériquement l'équation de Poisson. Ce potentiel est ensuite utilisé dans les équations de Kohn-Sham (2-8), que l'on résout par une technique de diagonalisation de système d'équations aux valeurs propres. Les vecteurs propres ainsi obtenus sont les fameuses orbitales ψ_i de Kohn et

Sham, à partir desquelles on détermine une nouvelle densité électronique ρ_{out} (2 -21).

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2 -21)$$

On compare ensuite ρ_{out} à ρ_{in} . Si elles sont différentes (ce qui est a priori le cas à l'issue de la première itération), on détermine un nouveau ρ_{in} en mélangeant ρ_{in} et ρ_{out} et on recommence le cycle. Le moyen le plus simple d'effectuer ce mélange est de calculer

$$\rho_{in}^{n+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^n + \alpha\rho_{out}^n, \quad (2 -22)$$

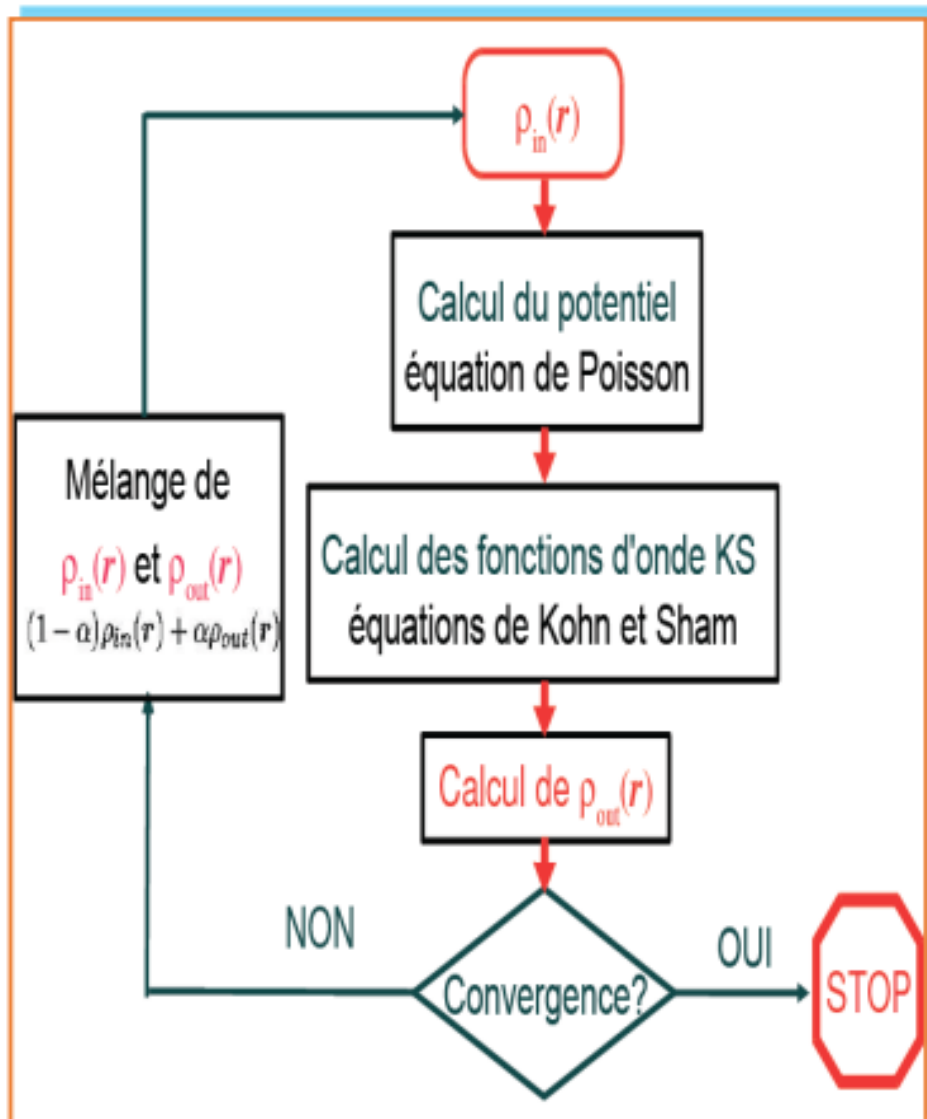


Figure 2.1 : Schéma général de la procédure d'auto cohérence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système.

Où l'exposant fait référence au numéro de l'itération et où α est un paramètre de mélange, qui doit être suffisamment petit pour atteindre la convergence. La procédure a de fait convergé quand ρ_{out} est égal à ρ_{in} . La densité de charge ainsi obtenue correspond au minimum de l'énergie totale du système.

NB: Lorsqu'on dit que le potentiel n'est pas auto cohérent, cela signifie que le calcul s'arrête à la première itération.

2.2. Méthodes de calcul

2.2.1. Les méthodes de calcul

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Cependant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonctions d'onde pour la résolution des équations de Khon-Sham. Il existe plusieurs méthodes qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. Parmi elles les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [41,42], permettent de traiter les métaux de transition. Les méthodes empiriques présentent des résultats expérimentaux. Les méthodes semi-empiriques sont des techniques qui résolvent l'équation de Schrödinger pour les systèmes à plusieurs électrons. Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement des données fondamentales. parmi les méthodes qui sont utilisées dans le calcul ab-initio, les méthodes des ondes planes orthogonalités (OPW) et leurs dérivées [42,43] applicables aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples, les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [44], la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW : Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) .

2.2.2. Les bases de la méthode de calcul

La méthode de calcul LAPW est basée sur les trois concepts essentiels suivants:

- Le jeu des fonctions de base,
- Les fonctions d'onde,
- Le potentiel

2.2.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) (Andersen-1975)

La résolution des équations de Kohn et Sham ne peut être entamée sans le choix d'une base de fonction d'onde. La méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total [FP-LAPW] est la plus recommandée pour l'étude des cristaux infinis et périodiques. C'est ce que nous allons développer dans les paragraphes suivants. Nous commençons d'abord par la méthode des ondes planes augmentées (APW), puis ses successives améliorations : la méthode des ondes planes linéarisées (LAPW) mises au point par Andersen [45] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales « muffin-tin » linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

2.2.4. La méthode des ondes planes augmentées (APW) (Slater-1964)

Introduite par Slater [44-46, 47] la méthode APW repose sur les principes suivants :

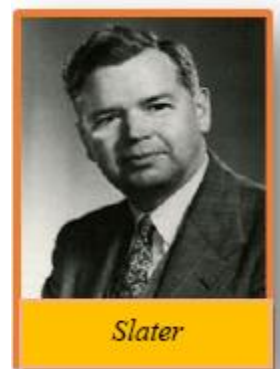
- Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « muffin-tin » (MT) : ils présentent une symétrie sphérique (Figure 2.2).

- Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses.

Pour un système donné, la maille unitaire est donc divisée en deux régions bien distinctes figure (2.3) :

une région caractérisée par les sphères « muffin-tin » (non interpénétrantes) entourant les atomes et centrées sur ceux-ci (région I)

et une région (Zone) interstitielle délimitant l'espace restant non occupé par les sphères (région II).



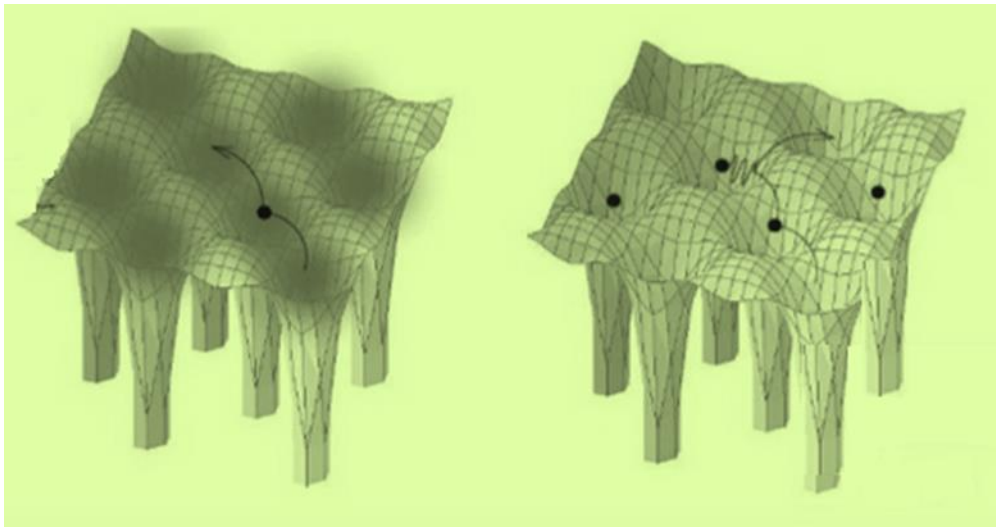


Figure 2.2_: Forme schématique du potentiel complet.

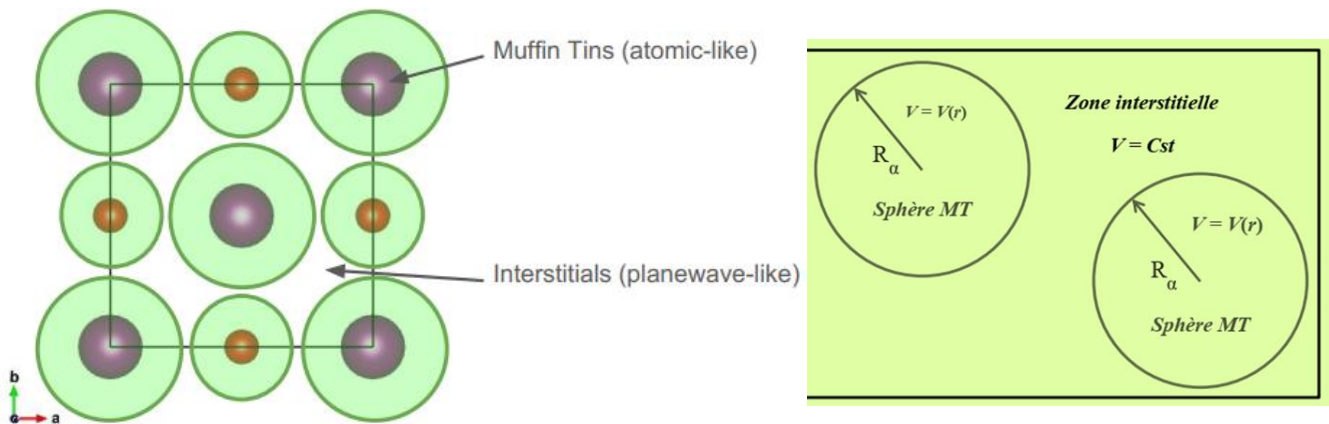


Figure 2.3 : Représentation de la partition de l'espace suivant la méthode APW.

Les fonctions d'onde du cristal sont alors développées dans des bases différentes suivant la région considérée :

- A l'intérieur de la sphère de rayon R_α , on a une base constituée par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r, E)$ multipliées par des harmoniques sphériques $Y_{lm}(r)$.

- Des ondes planes dans la région interstitielle. La fonction d'onde globale $\phi(r)$ est donc de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & \text{Pour } r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & \text{Pour } r < R_\alpha \end{cases} \quad (2-23)$$

où R_α représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques et $U_l(r)$ la fonction radiale.

La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale. Elle s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{en unités Rydberg}) \quad (2-24)$$

Où $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel à l'intérieur de la sphère et E_l est l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par l'équation (2-24) sont orthogonales pour tout état propre du coeur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère. Ceci est montré par l'équation :

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (2-25)$$

Où U_1 et U_2 sont les solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

Slater a justifié le choix de ces fonctions en stipulant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant ; les fonctions radiales sont quant à elles des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est égale à une valeur propre.

Afin d'assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} sont développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. On obtient donc la relation suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(K+G|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad (2-26)$$

Les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW.

Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW). Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi conçue, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (2-26). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U(R)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane.

Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, proposées notamment par Koelling [48] et Andersen. Ces modifications consistent à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

2.2.5. Principe de la méthode LAPW

Ici, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie.

Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (Equation (2-24)) et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doivent satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (2-27)$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & \text{Pour } r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & \text{Pour } r < R_\alpha \end{cases} \quad (2-28)$$

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 LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW.

En effet, si E_l diffère légèrement de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + 0((E - E_l)^2) \quad (2-29)$$

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

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, très correctement, les fonctions d'onde, tandis que la méthode FP-LAPW génère une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

Takeda et Kubler [49] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N > 2$ les erreurs peuvent être diminuées.

Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [50] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

La construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW consiste à déterminer :

- Les fonctions radiales $U_\ell(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_\ell(r)$.
- Les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites donnent 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 $R\alpha$. Un choix judicieux consiste à prendre ce 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 $R\alpha G_{\max}$ compris entre 7 et 9.

2.2.6. Implémentations de la DFT

Les choix d'implémentation de la DFT, représentés sur la figure 2.4 concernent les quatre parties principales de l'Équation de Kohn-Sham, à savoir :

- **L'énergie cinétique** : qui peut être traitée de manière non-relativiste pour les éléments relativement légers et relativiste pour les éléments lourds.
- **Le choix du potentiel** : Qui dépend du choix de la base utilisée pour décrire le système

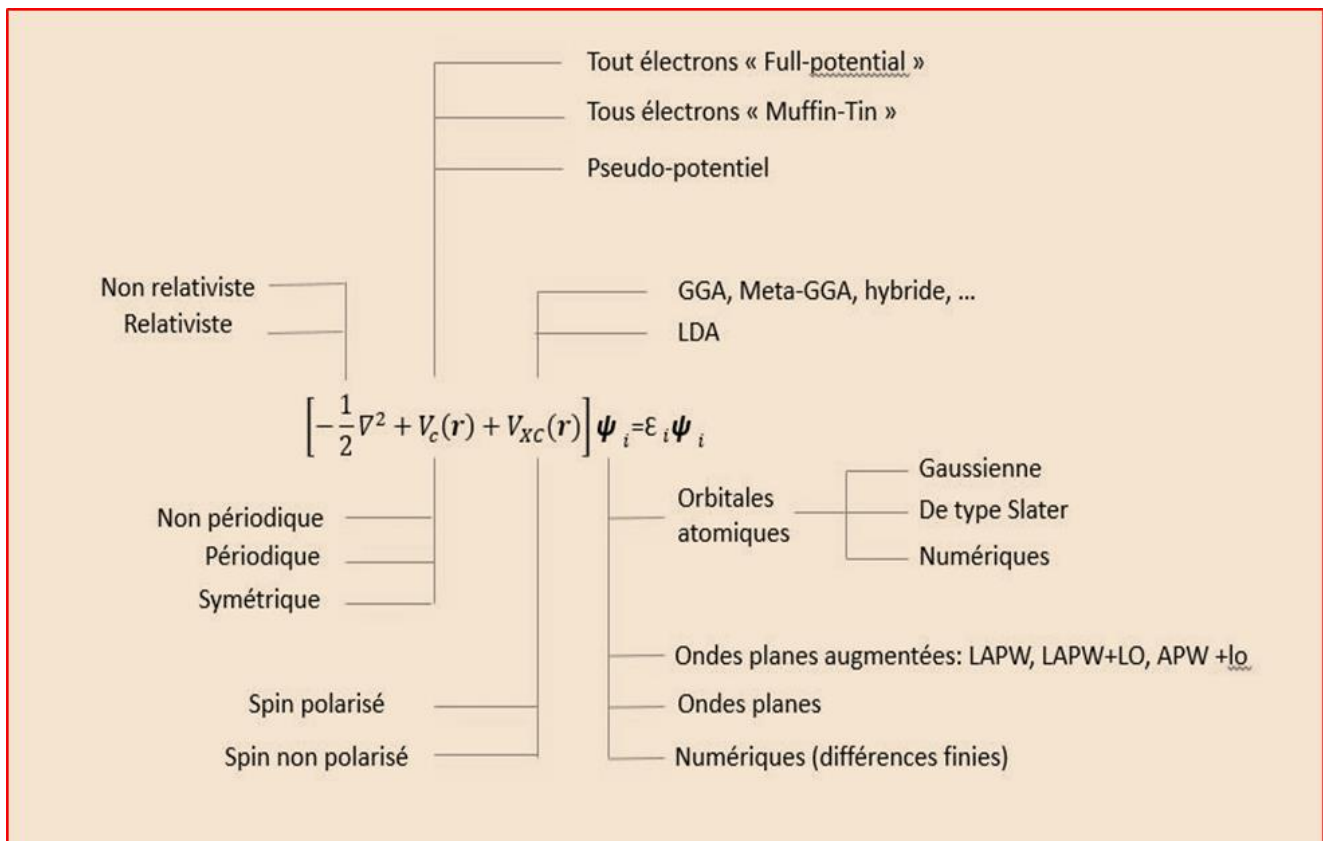



Figure 2.4 : représentation schématique de différentes méthodes de calcul basées sur la DFT.

- **Le terme d'échange-corrélation :** Qui est évalué selon l'approche que l'on juge adéquate pour le type de propriétés que nous cherchons à étudier (ex. La LDA rend bien compte de la structure géométrique, mais a tendance à sous-estimer le magnétisme).
- **La base choisie pour la fonction d'onde :** De type orbital localisé dans le cas des molécules ou ondes planes dans le cas des réseaux cristallins ... etc.

2.2.7. CODE DE CALCUL


2.2.7.1. Description générale du code de calcul wien2k



WIEN2k

- World of
- Interacting
- Electrons and
- Nuclei

due ■ 2
walter ■ kohn



Le code de simulation WIEN a été développé à l'institut de chimie des matériaux à l'université technique de Vienne et publié par P.Blaha, K.Schwarz, P.Sorintin et S.Tricky [51] dans *Comput. Phys. Commun.* en 1990 et fonctionne sous une plateforme UNIX (ou LINUX). Dans les années qui suivirent, le code a subi plusieurs modifications et révisions et chaque version du code a pris une appellation selon l'année de parution (WIEN93, WIEN95 et WIEN97). La version qui a paru en 2000 a pris l'appellation de « wien2k ».

Le package wien2k est basé sur les méthodes des ondes planes augmentées au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Il est composé de deux parties :

- des programmes indépendants écrits en FORTRAN90.

▪ des scripts c-shell qui assurent le lien entre les programmes fortran.

La version du wien2k que nous avons utilisé est wien2k_18.2 qui est parue le 2018 et qui utilise les méthodes (L) APW +lo. Cette version de wien2K est dotée d'une interface graphique appelée « w2web » (qui veut dire : wien to web).

Le code de calcul wien2k est très utilisé dans la physique de la matière condensée ainsi que dans la chimie quantique.

L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la (Figure 2.5).

Il permet de calculer les propriétés des matériaux telles que :

- Les propriétés électroniques : la structure de bande, la densité des états et la densité électronique.
- L'énergie totale (pour faire l'optimisation des structures et équilibres géométriques) .
- Propriétés magnétiques (moment magnétique) et polarisations de spin.
- Gradients de champ électronique et les champs hyperfins.
- Spectres d'émission et d'absorption aux RX .
- Les propriétés optiques (indice de réfraction, indice de réflexion,.....).
- Les propriétés thermodynamiques (enthalpie,.....).

2.2.7.2. Déroulement du calcul

Avant de passer au calcul des différentes propriétés des matériaux, on doit passer au calcul des grandeurs fondamentales telles que la densité électronique, le potentiel, les fonctions propres et les énergies propres. Ce premier calcul se déroule en trois étapes [52] :

1ere étape : Préparation de fichier structure case.struct :

Le fichier structure case.struct est préparé à partir des données ab-initio :

- ❖ Les paramètres du réseau.
- ❖ Les positions atomiques.
- ❖ Nombre d'atomes non-équivalents.

2eme étape : Initialisation :

Elle consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui vont produire des entrées pour les programmes principaux. Les différents programmes d'initialisation inclus dans la version wien2k_14.2 sont :

➤ **NN** : est un sous-programme qui calcule les distances entre les plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée (définie par un facteur de distance F, d'habitude, pris égal à 2) et donc aide à déterminer la valeur du rayon de la sphère atomique.

En outre, il contrôle le chevauchement des sphères atomiques.

Le fichier de sortie de ce sous-programme est appelé : case.outputnn.

➤ **SGROUP** : détermine le groupe d'espace (space group), ainsi que le groupe ponctuel (point group) de la structure donnée. Le fichier de sortie s'appelle : case.struct.sgroup.

➤ **SYMMETRY** : génère les opérations de symétrie du groupe spatial à partir du fichier case.struct, ainsi que le groupe ponctuel des différents sites atomiques. Il génère aussi l'expansion LM pour les harmoniques sphériques (dans le fichier case.in2.st), ainsi que les matrices de rotation locale (dans le fichier case.struct.st)

➤ **LSTART** : produit les densités électroniques des atomes libres et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans les calculs de structure de bande (c'est-à-dire : comme des états de bande (états de valence + états de semicœur) ou du cœur, avec ou sans les orbitales locales, ...). De plus, ce sous-programme demande de spécifier le potentiel d'échange-corrélation (LDSA ou GGA) et l'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du cœur de ceux de valence (habituellement, elle est prise égale à -6 Ry).

➤ **KGEN** : génère une maille de points k dans la zone irréductible de Brillouin (IBZ). On doit spécifier le nombre de points k dans toute de Brillouin (BZ).

➤ **DSTART** : produit une densité initiale pour le cycle auto-cohérent SCF (Self Consistent Field) par une superposition des densités atomiques générées par le sous-programme LSTART.

3eme étape : Exécution du cycle SCF :

Après la création de tous les fichiers d'entrée nécessaires, on procède au calcul SCF qui consiste à réaliser la convergence de l'énergie, de la densité et du potentiel. Le cycle SCF sert à exécuter les sous-programmes suivants :

➤ **LAPW0 (POTENTIEL)**: génère le potentiel à partir de la densité. Il génère le fichier SCF case.scf0.

➤ **LAPW1 (BANDES)** : calcule les bandes de valence. Ce calcul se fait à travers le calcul des valeurs propres des énergies et les vecteurs propres par la méthode de diagonalisation de la matrice.

Les résultats sont enregistrés dans le fichier case.vector. Il génère aussi le fichier SCF case.scf1. C'est ce sous-programme qui consomme la grande partie de temps du calcul.

- **LAPW2 (RHO)** : calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres, ainsi que l'énergie de Fermi. Il génère les fichiers SCF case.scf2.
- **LCORE** : détermine les énergies et les états du cœur. Il génère le fichier SCF case.scfc
- **MIXER** : additionne la densité initiale et la densité finale pour utiliser la densité totale comme densité initiale pour la prochaine itération. Il génère le fichier SCF case.scfm.

Après la fin de la première itération (Figure 2.5) et le déroulement de la deuxième itération du cycle SCF, un fichier case.scf est généré et qui contient les informations fondamentales telles que : l'énergie totale, le volume, la densité, etc.

Le déroulement des différents programmes est illustré dans le diagramme de la figure 2-6.

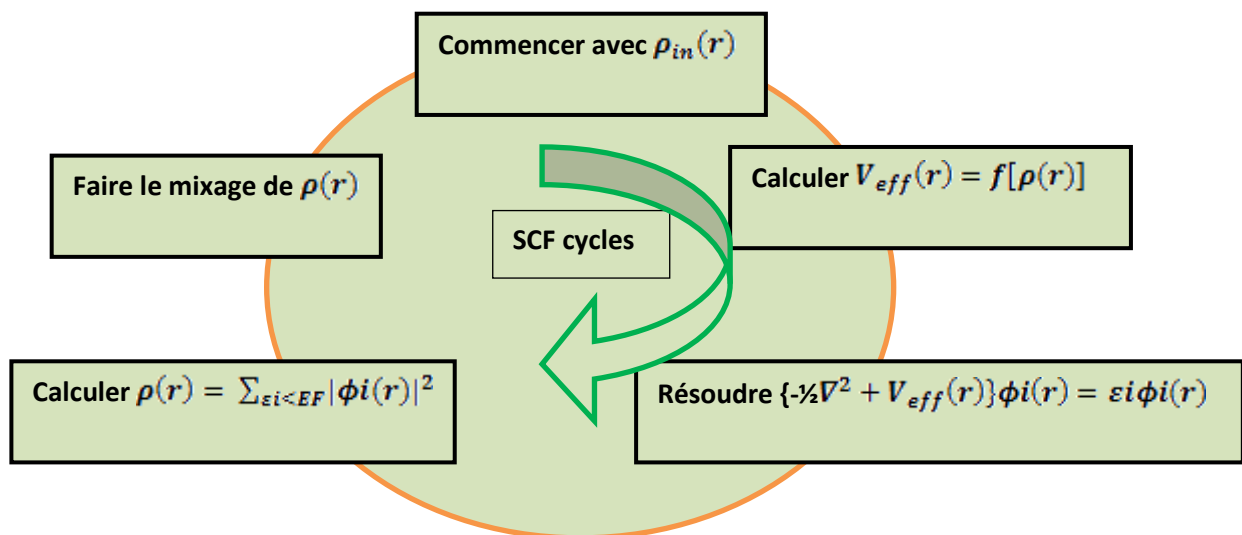


Figure 2.5 : le cycle SCF.

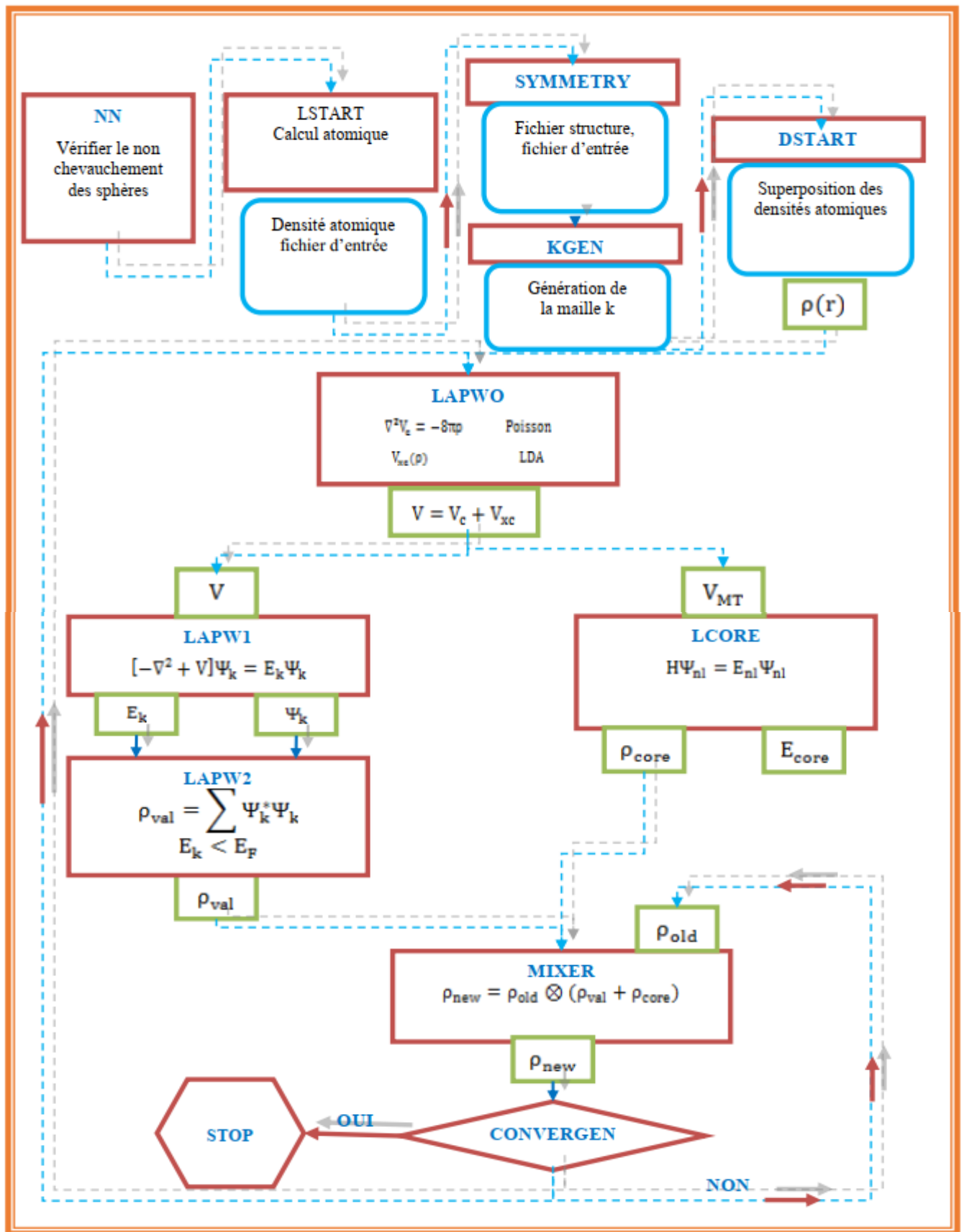




Figure 2.6 : L'organigramme de la méthode FP-LAPW (code WIEN2K).

4eme étape : Computation avec le potentiel mBJ



How to run a calculation with the MBJ potential?



1. Prepare the input files for an usual PBE (or LDA) calculation
2. run scf cycle (+ structure optimization, ...)
3. save_lapw case_pbe
3. init_mbj_lapw (phase 1, creates case.inm_vresp, sets R2V in case.in0)
4. run(sp)_lapw -i 1 (Run one PBE cycle to create case.vresp and case.r2v)
5. rm *.broyd*
6. init_mbj_lapw (phase 2)
 - sets indx=28 (MBJ) in case.in0 and generates case.in0_grr with indx=50;
 - select mBJ-parameters, see Koller et al. PRB 85, 155109 (2012)
7. run(sp)_lapw -i 80 (mBJ calculations need more cycles than PBE)

2.2.8. Conclusion

Un des grands attraits des méthodes DFT est de résoudre l'équation de *Schrödinger* en ne faisant intervenir que l'observable ρ définie dans l'espace physique R^3 , au lieu de le faire dans l'espace de configuration à $3N$ variables, dans le quel est définie la fonction d'onde (*Hartree-Fock*).

Parmi les concepts de base de la DFT été mentionné :

les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn comme base pour étudier les propriétés de l'état fondamental des atomes, molécules et solides à l'aide d'une seule connaissance de la densité électronique.

Les transformations de Kohn-Sham sont la base de tous les formalismes du DFT qui peut évaluer tous les termes de l'énergie et de potentiel. Le potentiel de Kohn-Sham dépendant de la densité, les trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental.



$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_{Hartree}(r) + V_{xc}(r)$$

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

$$\rho(r) = \sum_{occup} |\varphi_i(r)|^2$$

A partir de la densité on tire par la suite toutes les propriétés dérivées de l'énergie totale du système.

Notons que pour la DFT, seules l'énergie totale, l'énergie de Fermi et la densité électronique ont un sens physique. Les états et les énergies de Kohn Sham ne sont que des intermédiaires de calcul.

La DFT est une méthode exacte, mais il est nécessaire d'introduire une expression pour E_{xc} qui est inconnue, pour cela différentes approximations de cette énergie d'échange et de corrélation ont été proposées. Comme l'approximation de la densité locale la LDA et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

La méthode FP-LAPW fournit une base plus facile et plus précise que celle de la méthode APW et comparativement à d'autres méthodes théoriques.

L'outil d'exploitation fondamental de la méthode FP-LAPW c'est le code de calcul WIEN2k avec les divers programmes compatibles avec ce packages.

Une fois le calcul auto-cohérent terminé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées.

Références

1. Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133–A1138. doi:10.1103/physrev.140.a1133
2. Thomas, L. H. (1927). The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23(05), 542. doi:10.1017/s0305004100011683
3. Fermi, E. (1928). Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Zeitschrift Fr Physik*, 48(1-2), 73–79. doi:10.1007/bf01351576
4. Dirac, P. A. M. (1930). Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 26(03), 376. doi:10.1017/s0305004100016108
5. Callaway, J., & March, N. H. (1984). Density Functional Methods: Theory and Applications. *Solid State Physics*, 135–221. doi:10.1016/s0081-1947(08)60313-6
6. Hadjisavvas, N., & Theophilou, A. (1984). Rigorous formulation of the Kohn and Sham theory. *Physical Review A*, 30(5), 2183–2186. doi:10.1103/physreva.30.2183
7. D.M. Ceperley and B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* B23, 5048 (1980).
8. Perdew, J. P., & Zunger, A. (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10), 5048–5079. doi:10.1103/physrevb.23.5048
9. Hedin, L., & Lundqvist, B. I. (1971). Explicit local exchange-correlation potentials. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 4(14), 2064–2083. doi:10.1088/0022-3719/4/14/022
10. Perdew, J. P., & Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45(23), 13244–13249. doi:10.1103/physrevb.45.13244
11. Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J., & Fiolhais, C. (1992). Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 46(11), 6671–6687. doi:10.1103/physrevb.46.6671

12. Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865–3868. [doi:10.1103/physrevlett.77.3865](https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865)
13. Perdew, J. P., & Yue, W. (1986). Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Physical Review B*, 33(12), 8800–8802. [doi:10.1103/physrevb.33.8800](https://doi.org/10.1103/physrevb.33.8800)
14. J.P. Perdew, in ‘*Electronic Structure of Solids*’, *Academie Verlag*, Berlin, 11 (1991).
15. Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J., & Fiolhais, C. (1992). Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 46(11), 6671–6687. [doi:10.1103/physrevb.46.6671](https://doi.org/10.1103/physrevb.46.6671)
16. Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1997). Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]. *Physical Review Letters*, 78(7), 1396–1396. [doi:10.1103/physrevlett.78.1396](https://doi.org/10.1103/physrevlett.78.1396)
17. Zhang, Y., Pan, W., & Yang, W. (1997). Describing van der Waals Interaction in diatomic molecules with generalized gradient approximations: The role of the exchange functional. *The Journal of Chemical Physics*, 107(19), 7921–7925. [doi:10.1063/1.475105](https://doi.org/10.1063/1.475105).
18. Patton, D. C., & Pederson, M. R. (1997). Application of the generalized-gradient approximation to rare-gas dimers. *Physical Review A*, 56(4), R2495–R2498. [doi:10.1103/physreva.56.r2495](https://doi.org/10.1103/physreva.56.r2495)
19. Patton, D. C., Porezag, D. V., & Pederson, M. R. (1997). Simplified generalized-gradient approximation and anharmonicity: Benchmark calculations on molecules. *Physical Review B*, 55(12), 7454–7459. [doi:10.1103/physrevb.55.7454](https://doi.org/10.1103/physrevb.55.7454)
20. P. Blaha, K. Schwarz, J.M. Zuo, *DFT97*, p. 105.
21. Zuo, J. M., Blaha, P., & Schwarz, K. (1997). The theoretical charge density of silicon: experimental testing of exchange and correlation potentials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9(36), 7541–7561. [doi:10.1088/0953-8984/9/36/004](https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/36/004)
22. Ozoliņš, V., & Körling, M. (1993). Full-potential calculations using the generalized gradient approximation: Structural properties of transition metals. *Physical Review B*, 48(24), 18304–18307. [doi:10.1103/physrevb.48.18304](https://doi.org/10.1103/physrevb.48.18304).

23. Hamann, D. R. (1996). Generalized Gradient Theory for Silica Phase Transitions. *Physical Review Letters*, 76(4), 660–663.
[doi:10.1103/physrevlett.76.660](https://doi.org/10.1103/physrevlett.76.660)
24. Barbiellini, B., Puska, M. J., Korhonen, T., Harju, A., Torsti, T., & Nieminen, R. M. (1996). Calculation of positron states and annihilation in solids: A density-gradient-correction scheme. *Physical Review B*, 53(24), 16201–16213. [doi:10.1103/physrevb.53.16201](https://doi.org/10.1103/physrevb.53.16201)
25. Boustani, I. (1995). Structure and stability of small boron clusters. A density functional theoretical study. *Chemical Physics Letters*, 240(1-3), 135–140. [doi:10.1016/0009-2614\(95\)00510-b](https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)00510-b)
26. Albe, K. (1997). Theoretical study of boron nitride modifications at hydrostatic pressures. *Physical Review B*, 55(10), 6203–6210.
[doi:10.1103/physrevb.55.6203](https://doi.org/10.1103/physrevb.55.6203)
27. K. Albe, M. Posselt, W. Moller, ChiPPS'97. Atomic scale simulations based on classical molecular-dynamics and ab initio-methods: advantageous tools for understanding growth and properties of boron nitride "
28. Kaxiras, E. (1996). Review of atomistic simulations of surface diffusion and growth on semiconductors. *Computational Materials Science*, 6(2), 158–172. [doi:10.1016/0927-0256\(96\)00030-4](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00030-4) .
29. S. Kaxiras, R. Sugumar, and J. Scharzmeier, "Distributed Vector Architecture: Beyond a Single-Vector IRAM," <http://iram.cs.berkeley.edu/isca97-workshop/> (current July 23, 1997).
30. Arrigoni, M., & Madsen, G. K. H. (2019). Comparing the performance of LDA and GGA functionals in predicting the lattice thermal conductivity of III-V semiconductor materials in the zincblende structure: The cases of AlAs and BAs. *Computational Materials Science*, 156, 354–360.
[doi:10.1016/j.commatsci.2018.10.005](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.10.005)
31. Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J., & Fiolhais, C. (1992). Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 46(11), 6671–6687.
[doi:10.1103/physrevb.46.6671](https://doi.org/10.1103/physrevb.46.6671)
32. Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865–3868.
[doi:10.1103/physrevlett.77.3865](https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865)

33. Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1998). Perdew, Burke, and Ernzerhof Reply: Physical Review Letters, 80(4), 891–891.
[doi:10.1103/physrevlett.80.891](https://doi.org/10.1103/physrevlett.80.891)
34. Hammer, B., Hansen, L. B., & Nørskov, J. K. (1999). Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals. Physical Review B, 59(11), 7413–7421.
[doi:10.1103/physrevb.59.7413](https://doi.org/10.1103/physrevb.59.7413)
35. Perdew, J. P., Ruzsinszky, A., Csonka, G. I., Vydrov, O. A., Scuseria, G. E., Constantin, L. A., ... Burke, K. (2008). Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. Physical Review Letters, 100(13). [doi:10.1103/physrevlett.100.136406](https://doi.org/10.1103/physrevlett.100.136406)
36. Becke, A. D., & Johnson, E. R. (2006). A simple effective potential for exchange. The Journal of Chemical Physics, 124(22), 221101.
[doi:10.1063/1.2213970](https://doi.org/10.1063/1.2213970)
37. Tran, F., Blaha, P., & Schwarz, K. (2007). Band gap calculations with Becke–Johnson exchange potential. Journal of Physics: Condensed Matter, 19(19), 196208. [doi:10.1088/0953-8984/19/19/196208](https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/19/196208)
38. Tran, F., & Blaha, P. (2009). Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential. Physical Review Letters, 102(22). [doi:10.1103/physrevlett.102.226401](https://doi.org/10.1103/physrevlett.102.226401)
39. Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K. H., Kvasnicka, D., & Luitz, J. (2014). WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties User's Guide, WIEN2k 14.2.
40. Becke, A. D., & Roussel, M. R. (1989). Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model. Physical Review A, 39(8), 3761–3767.
[doi:10.1103/physreva.39.3761](https://doi.org/10.1103/physreva.39.3761)
41. Bloch, F. (1929). ber die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. Zeitschrift Fr Physik, 52(7-8), 555–600.
[doi:10.1007/bf01339455](https://doi.org/10.1007/bf01339455)
42. J.C. Slater, “Quantum Theory of Molecules and Solids”, V2, Ch.8 (1965).
43. Herring, C. (1940). A New Method for Calculating Wave Functions in Crystals. Physical Review, 57(12), 1169–1177.
[doi:10.1103/physrev.57.1169](https://doi.org/10.1103/physrev.57.1169)
44. Slater, J. C. (1937). Wave Functions in a Periodic Potential. Physical Review, 51(10), 846–851. [doi:10.1103/physrev.51.846](https://doi.org/10.1103/physrev.51.846)

45. Andersen, O. K. (1975). Linear methods in band theory. *Physical Review B*, 12(8), 3060–3083. doi:10.1103/physrevb.12.3060
46. Slater, J. C. (1964). Energy Band Calculations by the Augmented Plane Wave Method. *Advances in Quantum Chemistry*, 35–58. doi:10.1016/s0065-3276(08)60374-3
47. J.C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids-Volume 2-Symmetry and energy bands in crystals*, McGraw-Hill (1965).
48. Koelling, D. D., & Arbman, G. O. (1975). Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 5(11), 2041–2054. doi:10.1088/0305-4608/5/11/016 .
49. Takeda, T., & Kubler, J. (1979). Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 9(4), 661–672. doi:10.1088/0305-4608/9/4/013.
50. Singh, D. (1991). Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states. *Physical Review B*, 43(8), 6388–6392. doi:10.1103/physrevb.43.6388.
51. Madsen, G. K. H., Blaha, P., Schwarz, K., Sjöstedt, E., & Nordström, L. (2001). Efficient linearization of the augmented plane-wave method. *Physical Review B*, 64(19). doi:10.1103/physrevb.64.195134
52. Thèse de doctorat, Etude de Premier Principe des Propriétés Structurales, Electroniques et Magnétiques des Sulfures des Métaux de Transition.

Chapitre 3 : Résultats et discussion

3.1. Introduction

3.2. Détails de calcul

3.3. Propriétés structurales et élastiques

3.3.1. Propriétés structurales

3.3.2. Propriétés élastiques

3.3.3. Effet de la pression sur le module d'Young dynamique E

3.4. Propriétés électroniques

3.5. Propriétés optiques

3.5.1. la fonction diélectrique

3.5.2 Coefficient d'absorption

3.5.3. La réflectivité

3.5.4. Fonction de perte d'énergie

3.5.5. L'indice de réfraction

3.5.6. Conclusion

3.1. Introduction :

D'une manière générale, un calcul ab-initio pour un alliage s'effectue en plusieurs étapes

- 1 Optimisation de la géométrie de la structure .
- 2 Calcul de l'énergie électronique de la structure optimisée .
- 3 Calcul des propriétés thermodynamiques et de la phase de transition.
- 4 Calcul des propriétés thermique, optique ..

L'objectif de notre étude est de déterminer les propriétés structurales, élastiques, électroniques, et optique, des alliage $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Zr}_{(x)}\text{O}_3$, $x = 0.25, 0.50, 0.75$. Pour cela, nous avons effectué des calculs ab-initio en utilisant le code WIEN2k [1]. L'algorithme de code WIEN2k est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [2], qui est une application directe de la méthode FP-LAPW [3].

Nos calculs ont été basés sur l'approximation du gradient généralisé (GGA) paramétrée par Perdew, Burk et Ernzerhof [4] ainsi que l'approximation TB-mBJ proposée par Tran et Blaha pour le calcul de la structure de bandes des composés. Ce potentiel est utilisé pour améliorer la bande interdite obtenue par les méthodes classiques basées sur la DFT. Nous avons calculé les propriétés élastiques à l'aide du package IRELAST de Jamal Morteza. De plus les propriétés optiques ont été étudiées en utilisant le programme OPTIQUE (calcul des propriétés optiques), ce programme a été contribué par (Claudia Ambrosch-Draxl) intégré dans le code WIEN2k [5].

3.2. Détails de calcul

Pour effectuer notre calcul ab initio, nous avons utilisé la méthode d'onde plane augmentée linéarisée (FP-LAPW), implémentée dans le code WIEN2K [1]. Le potentiel d'échange-corrélation est traité par l'approximation généralisée du gradient (GGA-PBE) [1, 6]. Le potentiel modifié de Becke et Johnson (mBJ) [7] a été utilisé pour calculer les propriétés électroniques. Ce potentiel est utilisé pour améliorer la bande interdite obtenue par les méthodes classiques basées sur la DFT [8]. La coupure de l'énergie définissant la séparation entre les états de base et de valence est fixée à $-6,0$ Ry. Les calculs auto-cohérents ont été jugés convergents lorsque l'énergie totale du système est stable à 10^{-5} Ry.

Le paramètre $R_{MT} \times K_{max}$ est choisi à 7,5 (ici, le RMT est un rayon MT minimum et K_{max} est un vecteur de réseau réciproque maximum). Le choix de la grille des points spéciaux k dans la zone de Brillouin irréductible est de $5 \times 5 \times 4$. 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 calculs sont effectués à l'aide de la supercell $2 \times 2 \times 1$ contenant 20 atomes.

Les paramètres optimisés utilisés dans nos calculs sont tracé dans la figure 3.1.

Tableau 3.1 : Les configurations électroniques d'éléments d'alliage étudiés, rayons R_{mt} (u.a) utilisés pour le calcul des paramètres d'équilibre et leurs Positions atomiques.

Alliage quaternaire	Configuration électronique	Rmt (u.a)	Positions atomiques		
			x	y	z
SrTi _(1-x) Zr _(x) O ₃	Sr [Kr] 5s ²	2.35	0.0	0.0	0.0
	Ti [Ar] 3d ² 4s ²	1.80	0.5	0.5	0.25
	Zr [Kr] 4d ² 5s ²	1.83	0.5	0.5	0.75
	O1 [He] 2s ² 2p ⁴	1.63	0.5	0.5	0.0
	O2	1.63	0.0	0.5	0.5

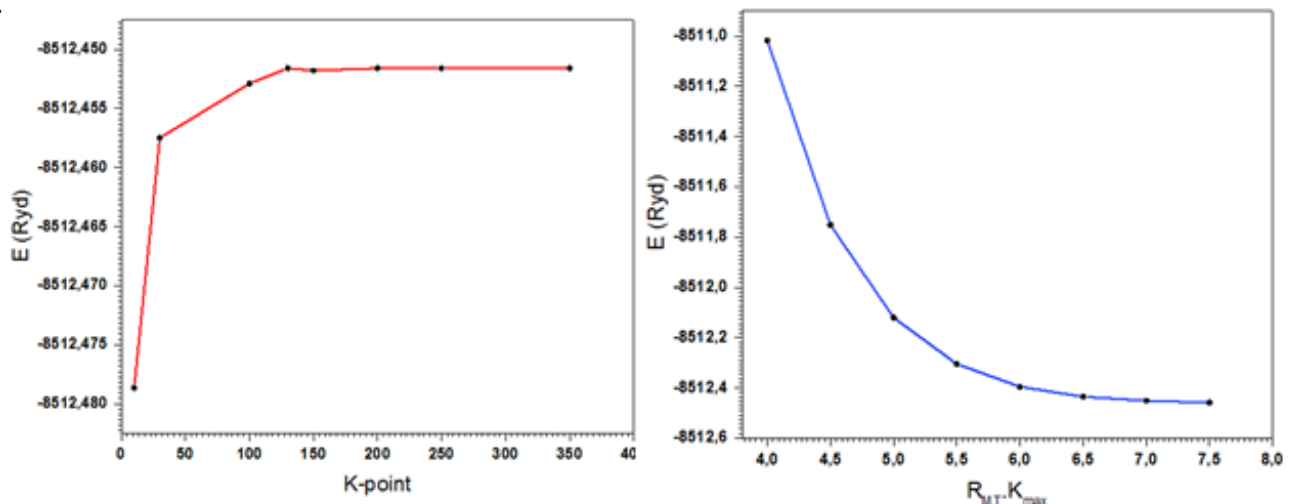


Figure 3.1 : Les paramètres optimisés

(Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points k , $R_{MT} \cdot K_{max}$).

3.3. Propriétés structurales et élastiques

Aperçue bibliographique :

Expérimentalement Yushan Yang et al [9] a été préparée STZO par la méthode de réaction à l'état solide. Les caractérisations structurales ont été effectuées au moyen de XRD, FT-Raman et FTIR. Ont conféré au STZO une transition de phase passe de cubique à tétragonale au orthorhombique symétrie. Plus précisément B.J. Kenedy et al [10] et S. Parida a, S.K. Rout et al [11] à donner, on utilisant la diffraction par rayon X et à partir des diagrammes de XRD utilisant le programme de CCP14, que la symétrie orthorhombique avec le groupe spatial Pbnm se transforme en une symétrie cubique de symétrie supérieure avec le groupe spatial Pm3m avec une structure tétragonale intermédiaire avec le groupe spatial I4/mcm. l'alliage STZO ayant une structure distordue, la maille qui prenait en compte de ce-là, est une maille quadratique du type $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 2a_p$, (I4/mcm N°140). Ce groupe est caractérisé par une "tilt" des octaèdres TiO_6 ou ZrO_6 (figure 3.2) [12].

Les angles de liaison Zr - O (1) - Zr et Zr - O (2) - Zr sont $156,5^\circ$ et $156,3^\circ$ respectivement. Une fois le Zr ajouté, la symétrie est abaissée et les angles de liaison sont plus variés; Par exemple à 75%, les angles de liaison Zr - O (1) - Zr et Zr - O (1) - Ti sont en moyenne de $155,6^\circ$ et $163,3^\circ$ respectivement [13].

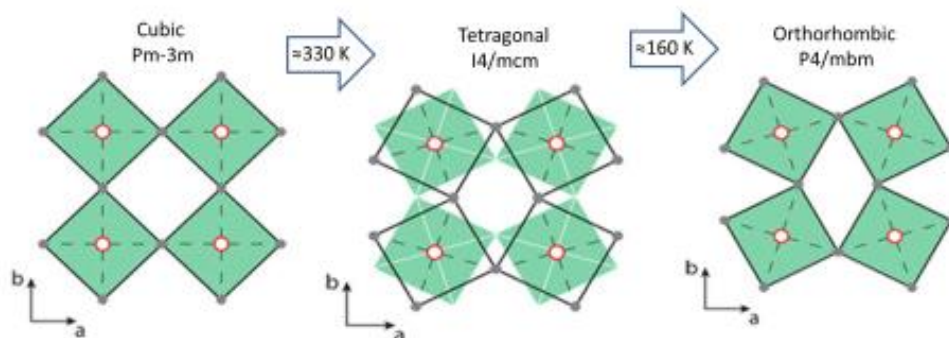


Figure 3.2 : Transition de phase dans TiO_6 ou ZrO_6 .

Notre travail

Dans nos calculs, nous avons utilisé une structure cubique simple (group d'espace $Pm\bar{3}m$, numéro 221) décrite par $a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ pour $SrTiO_3$ avec un paramètre de réseau égal à 3.90 Å. l'atome de Sr est situé à la position du coin du cube (0, 0, 0), l'atome Ti au centre du corps (1/2, 1/2, 1/2) et trois atomes O au centre de la face les positions (1/2, 1/2, 0) ; (1/2, 0, 1/2) ; (0, 1/2, 1/2) formant un octaèdre régulier comme le montre la figure 1.1. La visualisation cristalline de cette structure cubique a été obtenue en utilisant le programme de visualisation **3D VESTA** (Visualization for Electronic and Structural Analysis) [14].

Une super cellule $2 \times 2 \times 1$ a été construite à partir de la cellule primitive de structure cubique $SrTiO_3$; en remplaçant un, deux, trois atomes de Ti par un, deux, trois atomes de Zr et les autres atomes ont été laissés à leur place respective. Nous obtenons des concentrations de dopage de 25%, 50%, 75% et à partir de là nous formons les composés $SrTi_{0.75}Zr_{0.25}O_3$, $SrTi_{0.50}Zr_{0.50}O_3$, $SrTi_{0.25}Zr_{0.75}O_3$ noté respectivement **STZO25**, **STZO50**, **STZO75** (figure 1.1).

Les configurations électroniques d'éléments des composés étudiés et leurs rayons de muffin-tin (R_{mt}) choisis ont été résumés dans le tableau 3.1.

Le nouveau composé $SrTi_{(1-x)}Zr_{(x)}O_3$, ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) a un groupe d'espace $P4/mmm$ ($N^\circ 123$), a (Å) $^\circ = b$ (Å) $^\circ = ac$, et $c = 2ac$ (ac est un paramètre du cube original de pérovskite cubique).

3.3.1. 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 montrés par les courbes des figure (3.3) avec le fit de l'équation d'état (EOS) de Murnaghan[15], en utilisant l'approximation GGA-PBEsol. L'équation d'état de Murnaghan est donnée par l'expression suivante :

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

La figure (3.4) montre la variation de l'énergie totale de $\text{SrTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$, pris comme représentant, en fonction du c/a et obtenues avec l'approximation GGA-PBEsol. Nous avons reporté dans le tableau 3.2 les valeurs des paramètres structuraux obtenues en utilisant l'approximation GGA-PBEsol. Et les valeurs expérimentales disponibles dans la littérature [1].

Nous remarquons que nos valeurs calculées des paramètres de réseau, sont en bon accord avec les données expérimentales et les calculs théoriques [16,17,18].

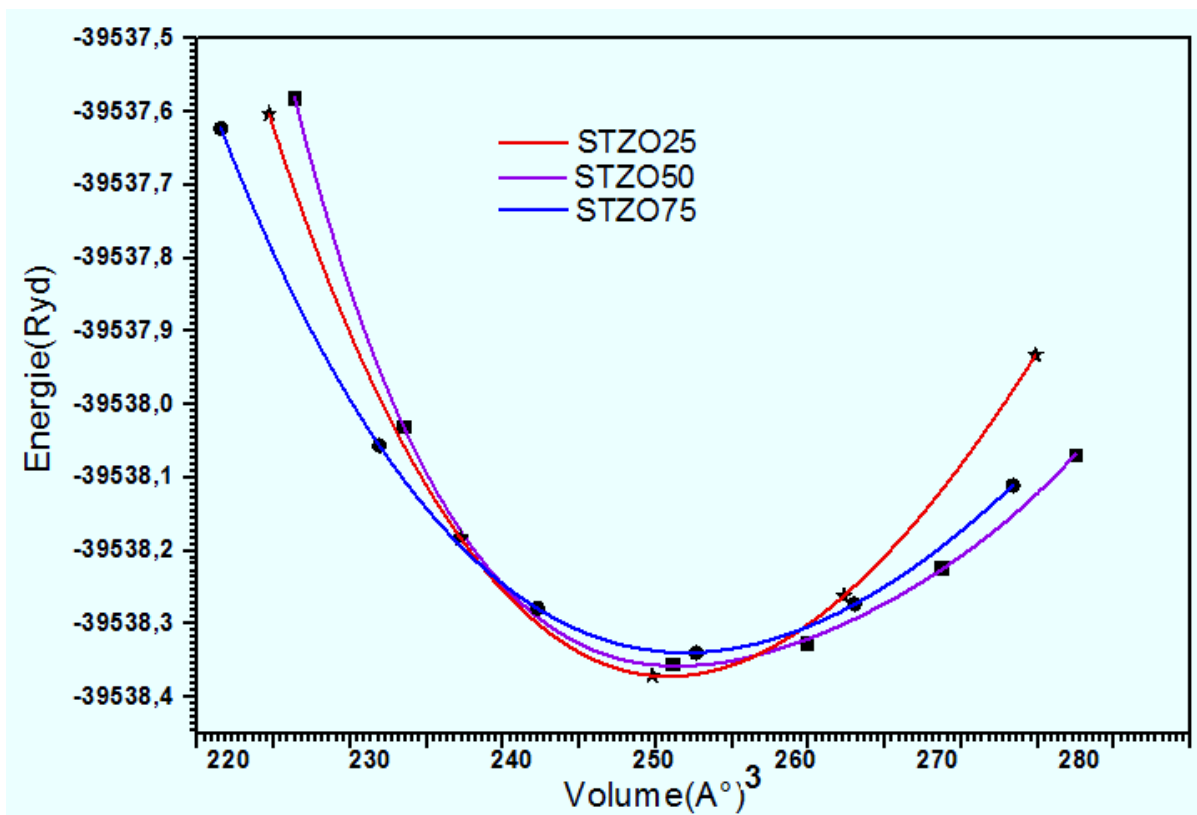


Figure 3.3_: la variation de l'énergie totale de $\text{SrTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$, $\text{SrTi}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_3$, $\text{SrTi}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_3$ en fonction du volume ajustée à l'équation d'état Murnaghan.

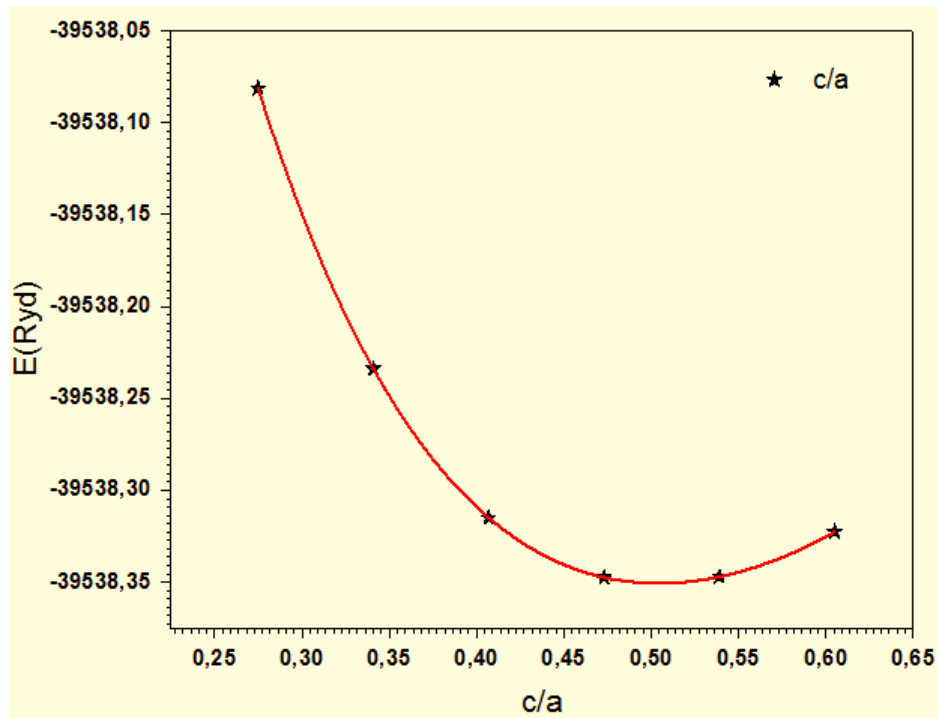


Figure 3.4 : la variation de l'énergie totale de $SrTi_{0.75}Zr_{0.25}O_3$, en fonction du c/a .

Tableau 3.2 : Paramètres de réseau (a , b , c , c/a , V), module de compressibilité (B) et sa dérivée par rapport à la pression (B'), à $P = 0$ et $T = 0$			
$SrTi_{(1-x)}Zr_{(x)}O_3 \equiv STZO$			
Nos Calcule (GGA- PEB sol)	$x = 0.25$	$x = 0.50$	$x = 0.75$
<i>space group</i> <i>phase</i>	<i>P4/mmm</i> <i>Tetragonal</i>		
$V_0(A^\circ)^3$	251.043	252.313	253.80
B_0	177.46	175.37	177.71
B_0'	3.88	5.96	4.52
$a_0 (A^\circ) = b_0(A^\circ)$	7.9307	7.9404	7.9203
$C_0(A^\circ)$	3.9914	4.0018	4.046
c/a	0.503	0.504	0.510
$a_c = \sqrt{(a^2 + b^2)}/2$	5.60	5.61	5.599
Autres calculs [8]			
Pour supercell			
1x1x2			
$a(A^\circ) = b(A^\circ)$	5.5998	5.6632	5.7425
$c(A^\circ)$	7.9217	8.0160	8.1194

3.3.2. Propriétés élastiques

L'élasticité est la capacité d'un matériau à revenir à sa forme d'origine après qu'on lui a imposé une déformation mécanique en le tordant, en l'étirant ou en le compressant. Elle provient de la force électrostatique qui lie chaque atome à ses voisins. Si, dans la réalité, les liaisons interatomiques sont des partages d'électrons entre les atomes, elles peuvent être assimilées à de petits ressorts qui résistent lorsqu'on essaie de déplacer les atomes de leur position d'équilibre.

L'étude des propriétés élastiques des solides est d'une grande importance scientifique et industrielle, ces propriétés nous renseignent également sur la nature des liaisons atomiques, c'est à dire des forces de liaisons atomiques. Ainsi, nous pouvons estimer les énergies d'interactions atomiques.

Les constantes d'élasticité C_{ij} sont des grandeurs macroscopiques reliant, dans les solides homogènes, les contraintes aux déformations. Elles permettent donc d'évaluer la vitesse de propagation des ondes élastiques, et ils ont la dimension d'une [**Force**] sur [**Surface**] ou d'une [**Energie**] sur [**Volume**].

Dans le cas d'un cristal tétragonale, le nombre des modules d'élasticité indépendants égal à 6 (C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{66} , C_{12} , C_{13} ,). Dans le cas d'un cristal cubique, d'autres éléments de symétrie s'ajoutent, donc le nombre des modules d'élasticité indépendants peut encore être réduit et devient égal à 3 si le cristal cubique est isotrope. Dans les corps isotropes, il est souvent préférable d'utiliser des coefficients qui ont une signification physique plus directe tels que le module de Young E et le coefficient de Poisson ν , sans oublier le module de compressibilité B (qui permet d'exprimer la relation de proportionnalité entre la densité d'énergie et les composantes de la déformation). Par exemple la rigidité d'un matériau se mesure en calculant le "module de Young", c'est-à-dire la pression à exercer pour allonger le matériau jusqu'à deux fois sa longueur initiale. Pour le diamant, cette valeur est de 1 000 giga pascals (GPa), contre 200 pour l'acier, 3 pour le -polystyrène et moins de 0,1 pour le caout-chouc. Mais la rigidité d'un polymère pourra varier selon la température, alors que celle-ci a peu d'impact sur les métaux. Donc toutes les propriétés élastiques se résument donc dans les deux coefficients λ et μ . Ces paramètres peuvent être déterminés en utilisant les constantes C_{ij} dans le cadre des approximations de Voigt (v) [19] et de Reuss (r) [20]. Pour le cas de la structure tétragonale, le module de compression B et le module de cisaillement G ont été calculés à partir des formules suivantes :

$$B_{Voigt} = (2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33})/9 \quad (2)$$

$$B_{Reuss} = \frac{(C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{13}^2}{C_{11}+C_{12}-4C_{13}+2C_{33}} \quad (3)$$

$$B_{Hill} = \frac{1}{2}(B_{Voigt} + B_{Reuss}) \quad (4)$$

$$G_{Voigt} = (4C_{11} + 2C_{33} - 4C_{13} - 2C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66})/30 \quad (5)$$

$$G_{Reuss} = 15 \left(\frac{4C_{11}+4C_{12}+8C_{13}+2C_{33}}{(C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{13}^2} + \frac{6}{(C_{11}+C_{12})} + \frac{6}{C_{44}} + \frac{3}{C_{66}} \right)^{-1} \quad (6)$$

Et la résultante du module de cisaillement G est obtenue à partir de l'expression suivante :

$$G_{Hill} = \frac{1}{2}(G_{Voigt} + G_{Reuss}) \quad (7)$$

Le module de Young E se présente comme suit :

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

En outre pour déterminer les Cij élastiques des différents matériaux solides à température ambiante. Il existe plusieurs méthodes ab initio dans la littérature [21,22] pour démontrer la stabilité mécanique des alliages.

Nous avons réalisé les constantes élastiques avec la méthode IRelast développée par J.Morteza intégrée dans le code Wien2K [23] appelé Tetra-Elastic. Qui permet de déterminer les Cij élastiques des différents matériaux solides à température ambiante. A l'aide de cette méthode on peut déterminer le module d'Young dynamique E et le module de cisaillement dynamique G (modules de rigidité), le coefficient de Poisson, le rapport B/G. Les constantes élastiques Cij, calculées pour les trois alliages considérés ici sont listées dans le tableau 3.1. A titre de contrôle qualitatif, nous avons évalué la stabilité mécanique de chaque alliage.

En fait, toutes les constantes élastiques satisfont aux conditions de stabilité mécanique données par l'équation [24]:

$$(C_{11}-C_{12}) > 0, (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0, C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0,$$

$$(2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13}) > 0, (C_{12} + 2C_{13}) < 3B0 < (C_{11} + 2C_{33}).$$

Pour vérifier la cohérence interne de nos constantes élastiques, nous pouvons comparer le module de compressibilité rapporté dans le tableau 3.3 (178,41 GPa, 170,74 GPa et 165,87 GPa) avec une combinaison équivalente des C_{ij} . Le module de compressibilité doit être lié par les approximations de Voigt (hypothèse de déformation uniforme) et de Reuss (contrainte uniforme) [25].

D'après les résultats rassemblés dans le tableau 3.3, nous voyons clairement la cohérence de ces résultats, mais nous n'avons malheureusement pas pu trouver de données expérimentales avec les quelles comparer.

3.3.3. Effet de la pression sur le module d'Young dynamique E

Les constantes élastiques calculées en fonction de la pression montrent que la réponse à l'application de la pression hydrostatique change la forme de la représentation tridimensionnelle du module d'Young dynamique E, voir fig 3.5.

Ce qui montre que le module de compressibilité augmente beaucoup lorsqu'une pression de 50 GPa est atteinte.

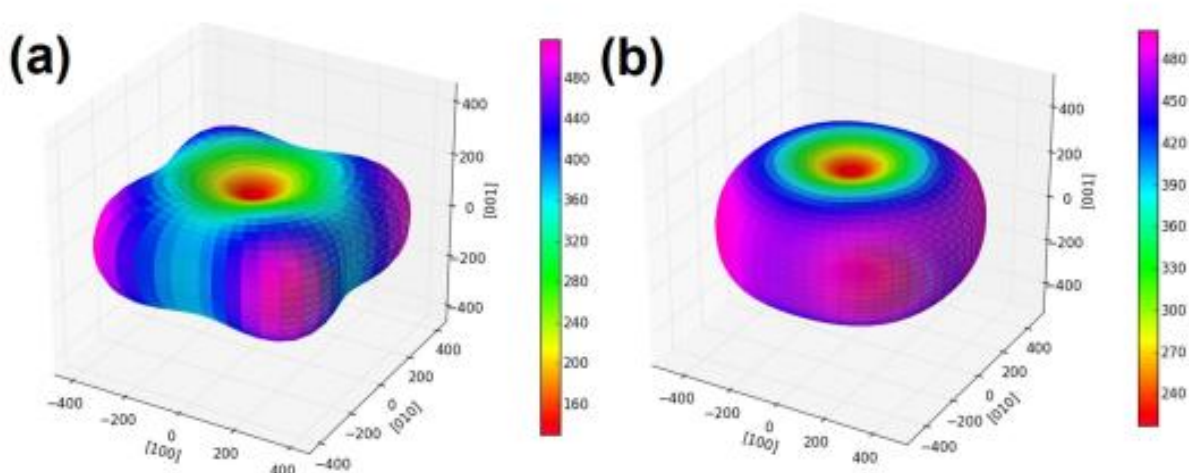


Figure 3.5 : Représentation 3D du module d'Young (en GPa),

a / pour une pression de 0 GPa et **b** /pour 50 GPa

Tableau 3.1: Constants élastiques, C_{ij} (in GPa), B_{RVH} module de compressibilité (in GPa), modules de Young et cisaillement E , G_{RVH} (in GPa), σ coefficient de Poisson, et le rapport B_{RVH}/G_{RVH} pour les alliages STZO25, STZO50, STZO75.

composition x	0.25	0.50	0.75
C_{11}	465.96	476.15	464.89
C_{33}	167.42	168.15	166.75
C_{44}	102.39	145.00	97.83
C_{66}	163.06	253.05	162.79
C_{12}	139.58	167.66	138.23
C_{13}	266.41	103.69	268.53
B_V	215.28	189.21	213.76
B_R	210.33	153.45	208.99
B_{RVH}	212.8	171.33	211.37
G_V	189.01	158.304	189.25
G_R	174.77	129.53	174.72
G_{RVH}	181.89	143.91	181.99
E	424.68	337.30	424.21
σ	0.17	0.17	0.16
B_{RVH}/G_{RVH}	1.17	1.19	1.16

Selon la formule empirique de Pugh [26], qui stipule que la valeur critique du rapport B/G séparant le comportement ductile et fragile des matériaux est inférieur à 1.75, c'est à dire, si $B/G > 1.75$, le matériau se comporte d'une manière ductile, sinon le matériau à un comportement fragile, les alliages $SrTi_{(1-x)}Zr_{(x)}O_3$, $x = 0.25, 0.50, 0.75$ sont classés comme des matériaux fragile.

3.4. Propriétés électroniques :

Pour comprendre les propriétés électroniques des alliages étudiés, les structures de bandes électroniques sont calculées le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin ^a, représentées sur la figure (3.6).

Le niveau de Fermi (E_f) est indiqué par une ligne horizontale rouge. Ainsi que leur densité d'états (PDos) correspondante. Comme le motif des structures de bande est presque le même pour les trois alliages, seul le tracé correspondant à $2 \times 2 \times 1$ -SrTi_{0.75}Zr_{0.25}O₃ est présenté à la figure.(3.7).

Les alliages étudiés présents dans chacun d'eux un gap direct Γ - Γ .

Il a également noté que nous avons également effectué un calcul de spin non polarisation, et constaté que les alliages étudiés ont un moment magnétique nul.

Un décalage de $\sim 1,2$ eV dans la valeur de la bande interdite est remarqué là où l'ion Ti est diminué de 0,75 à 0,25%, voir le tableau 3.4.

Les effets d'échange et de corrélation des calculs auto-cohérents sont également traités en utilisant le potentiel mBJ [7].

Cette méthode est une version modifiée de la Potentiel de Becke-Johnson utilisé pour améliorer les gaps obtenus par les méthodes conventionnelles basées sur la DFT.

Nous avons comparé les résultats de GGA-PBEsol et de mBJ pour les composés étudiés. Le tableau 3.4, rassemble nos valeurs de bande interdite calculées.

Nous remarquons que la valeur E_g est comprise entre 2,84 et 4,07 eV, le gap est très sous-estimés par nos calculs avec le GGA-PBEsol, ceci provient du fait que la DFT ne prédit correctement les états excités.

Tableau 3.4 : Bande interdite calculée avec GGA-PEBsol et le Potential mBJ

	SrTi _{0.75} Zr _{0.25} O ₃	<i>SrTi_{0.50}Zr_{0.50}O₃</i>	SrTi _{0.25} Zr _{0.75} O ₃
GGA-PEBsol	2.10	2.14	3.31
mBJ	2.84	3.65	4.07

^a / ANNEXE2

L'élargissement de la bande interdite est représenté par la figure (3.8) lors du passage de 0,25 à 0,75%.

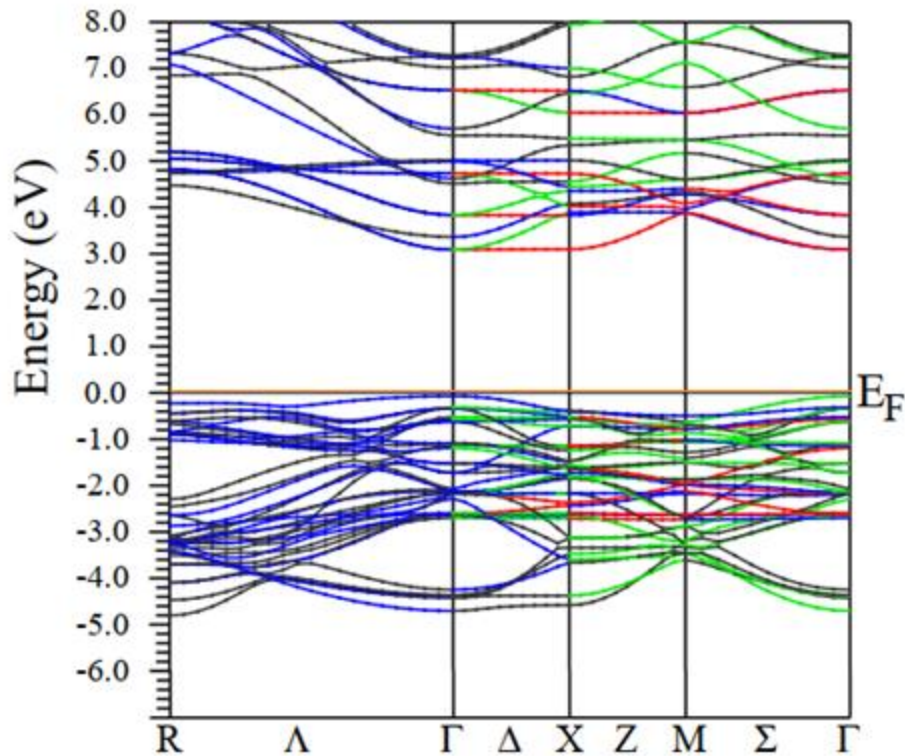


Figure 3.6 : Structure de bande de $2 \times 2 \times 1$ - $\text{SrTi}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_3$

Calculée par mBJ Potential

Si nous comparons les P Dos des trois alliages (25% ,50% , et 75%) sur la figure (3.7), on peut stipuler que la diminution de la bande interdite est plutôt attribuée à les états d-Zr plus élevés et en particulier à sa directivité, on peut dire que l'orbitale Ti est à l'origine d'un abaissement significatif de la bande interdite.

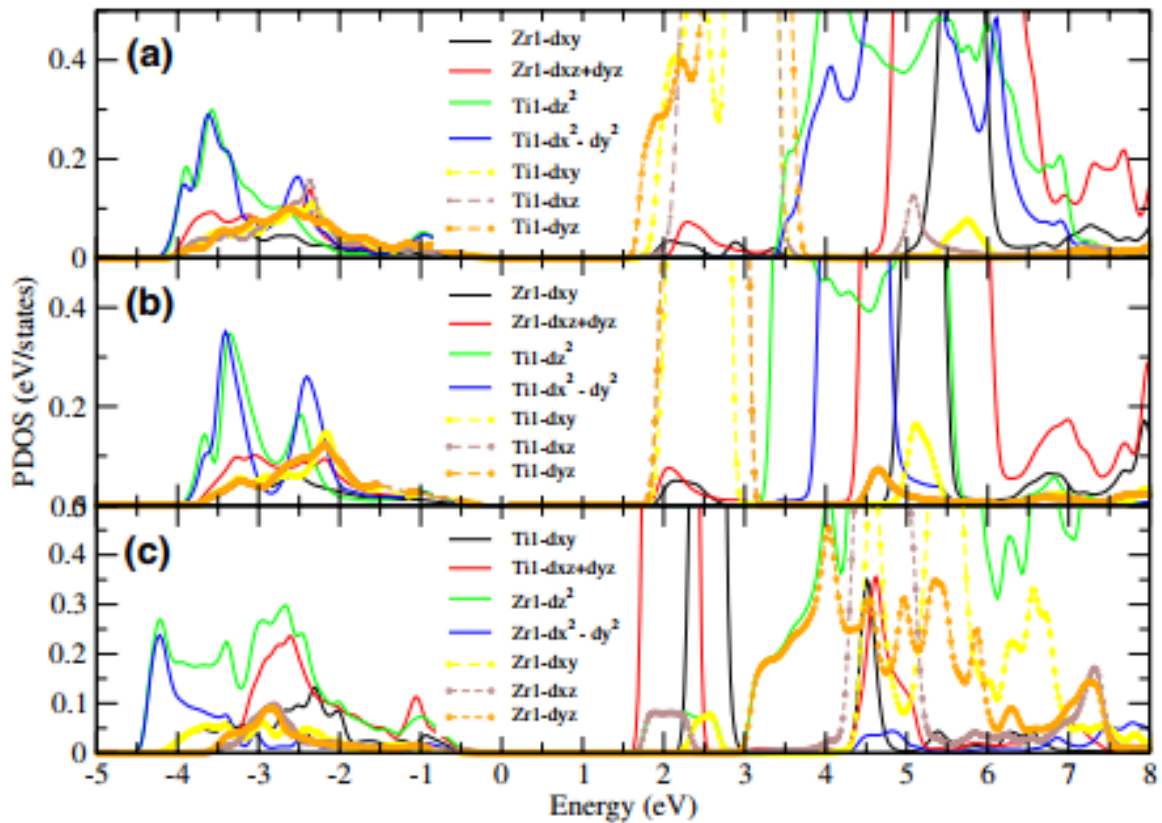


Figure 3.7 : Densité partielle des états **a** / $\text{SrTi}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_3$, **b**/ $\text{SrTi}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_3$ et **c** / $\text{SrTi}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_3$. Notez que l'énergie de Fermi n'est pas mise à zéro afin de mieux comprendre le tracé.

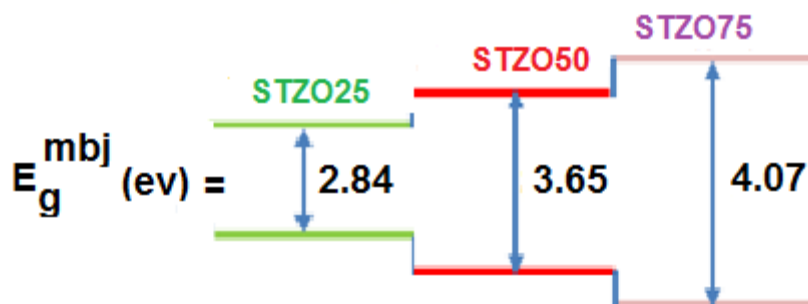


Figure 3.8 : Progression de la bande interdite calculée avec le mbj-GGA-PBESol des alliages $\text{SrTi}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_3$, $\text{SrTi}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_3$ et $\text{SrTi}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_3$.

Nous notons que ces matériaux ont un grand gap, possèdent une largeur de bande interdite très importante, ce qui conditionne une bonne tenue en température ainsi qu'une forte capacité à supporter des tensions de polarisation élevées. L'utilisation de matériaux à large bande interdite permet aussi d'accroître considérablement la discontinuité des bandes. Ainsi la densité de porteurs du gaz d'électron bidimensionnel devient très importante ce qui entraîne un courant de sortie très élevé.

3.5. Propriétés optiques

Les propriétés optiques de la matière peuvent être décrites par la fonction diélectrique complexe, $\varepsilon(\omega)$, qui représente la réponse d'un système à un champ électromagnétique externe. En effet, lors de l'interaction d'un matériau avec une onde, la réponse du matériau est gouvernée par sa fonction diélectrique complexe (ou permittivité) ε . La connaissance des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique permet de calculer différentes fonctions optiques telles que la réflectivité, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption et permet donc de prévoir le comportement de l'onde à l'intérieur du matériau .

La fonction diélectrique complexe peut être exprimée comme suit :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \varepsilon_2(\omega) \quad (9)$$

où $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ sont les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, respectivement. Généralement, les contributions à $\varepsilon(\omega)$ résultent des transitions intra bandes et des transitions inter bandes. La contribution des transitions intra bandes n'est importante que dans le cas des métaux. Les transitions inter bandes peuvent être directes ou indirectes. Dans nos calculs, nous ignorerons les transitions indirectes qui mettent en jeu la diffusion par un phonon et dont la contribution à $\varepsilon(\omega)$ est faible devant celle des transitions directes.

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique est directement reliée à la structure de bandes électroniques et peut être calculée en sommant sur toutes les transitions possibles des états occupés vers les états inoccupés [27]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{Ve^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \right) \int d^3k \sum_{nn'} |\langle kn | \mathbf{p} | kn' \rangle|^2 f(kn) (1 - f(kn')) \delta(E_{kn'} - E_{kn} - \hbar\omega) \quad (10)$$

où $\hbar\omega$ est l'énergie du photon incident, \mathbf{p} est l'opérateur impulsion ($\mathbf{p} = (\hbar/i)\partial/\partial x$), $|kn\rangle$ est un état occupé (état initial), $|kn'\rangle$ est un état inoccupé (état final) et $f(kn)$ est la

fonction de distribution de Fermi pour l'état $|kn\rangle$. Les autres symboles ont leurs significations habituelles.

La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique peut être obtenue à partir de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ en utilisant la relation Kramers-Kronig [28,29] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (11)$$

où P représente la valeur principale de l'intégrale.

La réflectivité est un paramètre très important donnant la partie de l'énergie réfléchie à l'interface du solide. Si l'on suppose l'orientation de la surface cristalline parallèle à l'axe optique, la réflectivité $R(\omega)$ découle directement de la formule de Fresnel :

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (12)$$

L'interaction de la lumière avec le milieu est exprimée par l'indice de réfraction complexe :

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (13)$$

où $n(\omega)$ est l'indice de réfraction et $k(\omega)$ est le coefficient d'extinction, appelé également indice d'atténuation.

L'indice de réfraction complexe \tilde{n} est directement relié à ε par :

$$\varepsilon = \tilde{n}^2 \quad (14)$$

Les parties réelle (ε_1) et imaginaire (ε_2) de ε s'écrivent alors :

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (15)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (16)$$

Ainsi, si ε est réelle et positive ($k = 0$), l'onde se propage sans amortissement. Si ε est réelle et négative ($n = 0$), l'onde est évanescente (réfléchiée). Enfin, si ε est complexe ($n \neq 0$ et $k \neq 0$), l'intensité de l'absorption et celle de la réflexion dépendent des valeurs de ε_1 et ε_2 (ou n et k).

L'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k se déduisent facilement à partir des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique :

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}}{2} \right]^{1/2} \quad (17)$$

$$k(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega)}{2} \right]^{1/2} \quad (18)$$

Le coefficient d'absorption inter bandes $\alpha(\omega)$ caractérise la partie d'énergie absorbée par le solide. Il peut être défini en fonction du coefficient d'extinction $k(\omega)$ par la relation suivante :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad (19)$$

où λ est la longueur d'onde dans le vide.

Aux basses fréquences ($\omega \approx 0$), les équations 17 et 18 se réduisent à :

$$n_0 = n(0) = \varepsilon_1^{1/2}(0) \quad (20)$$

$$k(0) = 0 \quad (21)$$

où n_0 et $\varepsilon_l(0)$ sont l'indice de réfraction statique et la constante diélectrique statique respectivement.

3.5.1. La fonction diélectrique

La symétrie cristalline respective implique qu'il existe deux composantes des tenseurs des paramètres optiques dans les structures tétragonale ($\varepsilon_i^{xx}(\omega) = \varepsilon_i^{yy}(\omega)$, $\varepsilon_i^{zz}(\omega)$).

Nous avons calculé la partie réel $\varepsilon_1^{\alpha\alpha}(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2^{\alpha\alpha}(\omega)$ du tenseur diélectrique dans chaque direction pour chaque composé, comme le montre les figures 3.9 (a,b). Nous constatons qu'ils présentent la même forme pour chaque composé sur un large intervalle d'énergie. Les phases tétragonale présentent une anisotropie entre les deux directions traduite par le comportement des parties réelles $\varepsilon_1^{\alpha\alpha}(\omega)$ de leurs tenseurs diélectriques.

Nous avons calculé les variations, entre 0 et 40 eV, de la réflectivité $R(\omega)$, du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ et de l'indice de réfraction $n(\omega)$ des alliages STZO (figs. 3.5.2 à 3.5.4).

Nous avons porté dans le tableau 3.5 nos valeurs calculées de la constante diélectrique statique $\varepsilon_l(0)$, Il n'y a pas de résultats théoriques ou expérimentaux disponibles dans la littérature pour la comparaison. Comme nous n'avons pas tenu compte des contributions des phonons dans nos calculs, notre valeur de $\varepsilon_l(0)$ correspond à la constante diélectrique optique statique.

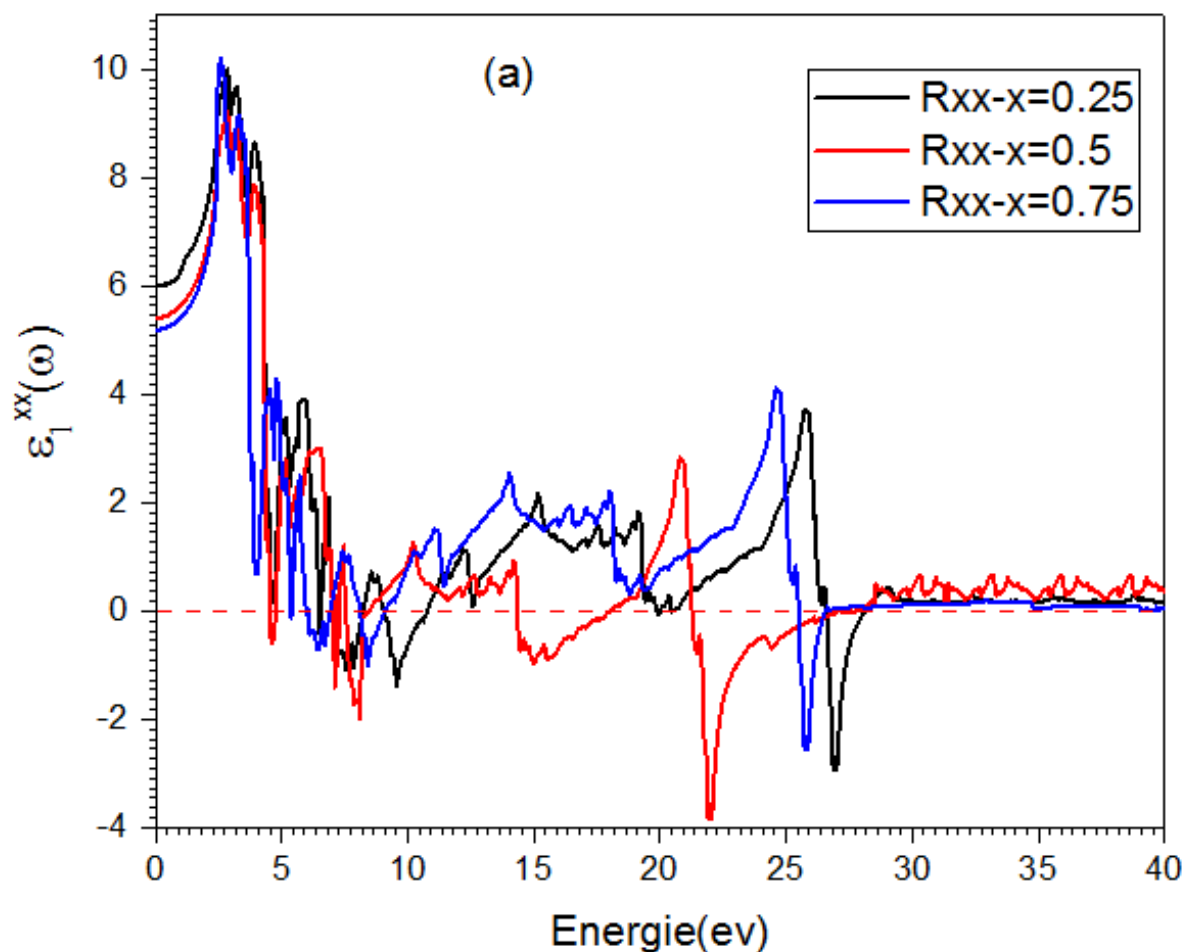
Les seuils des spectres calculés avec la méthode mBj de $\varepsilon_2(\omega)$ correspondant à leurs premiers points critiques optiques pour le composé **STZO25** se situent à 2,80 et 2,81 eV pour les deux composantes de la phase tétragonale. Ceux du composé **STZO50** se trouvent à 3,57 eV et 3,58eV dans les deux composantes de la phase tétragonale, Pour le composé **STZO75** ces seuils se situent à 4,07eV et 4.1 qui correspondent aux seuils des transitions optiques direct entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction au point Γ , en bon accord avec leurs gaps fondamentaux respectifs. Au-delà de ces points, les courbes présentent plusieurs pics.

En particulier, les $\varepsilon_2^{\alpha\alpha}(\omega)$ ont trois pics plus prononcés le long de chaque direction dans toutes les phases des matériaux STZO dans l'intervalle de 2,51 à 10.2ev marqués A, B, C. Ces pics correspondent aux maximums d'absorption résultant des transitions électroniques inter bandes (de la bande valence vers la bande de conduction).

On constate qu'un faible gap énergétique donne une grande valeur de $\varepsilon_1(0)$. Ceci peut être expliqué par le modèle de Penn [30] donné par l'expression :

$$\varepsilon_1(0) \simeq 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g}\right)^2 \quad (22)$$

On peut tirer de la partie réelle de la fonction diélectrique les indices de réfraction statique $n(o)$ qui sont rapportés au tableau 3.5. Il n'y a pas dans la littérature des valeurs des indices de réfraction pour Strontium Zirconate titanate, pour comparer ou valider nos résultats.



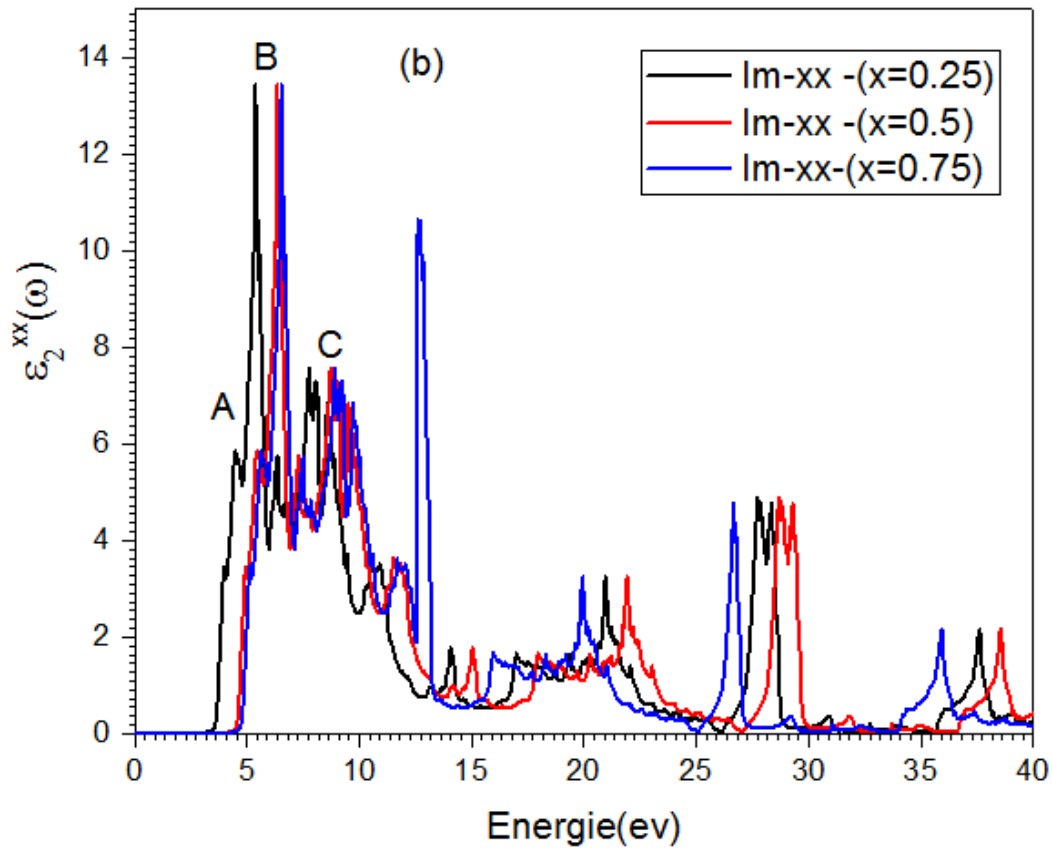


Figure. 3.9 (a,b) : Fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ de $\text{SrTi}(1-x)\text{Zr}(x)\text{O}_3$,
 $x = 0.25, 0.50, 0.75$: la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et (b) la partie
 imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ suivant la direction x.

Tableau (3.5) : Constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et
 indice de réfraction statique $n(0)$ des alliages STZO.

	$\epsilon_1(0)$	$n(0)$
STZO25	xx/6.00	2.45
	zz/5.90	2.43
STZO50	xx/5.41	2.32
	zz/5.35	2.31
STZO75	xx/5.19	2.28
	zz/5.18	2.27

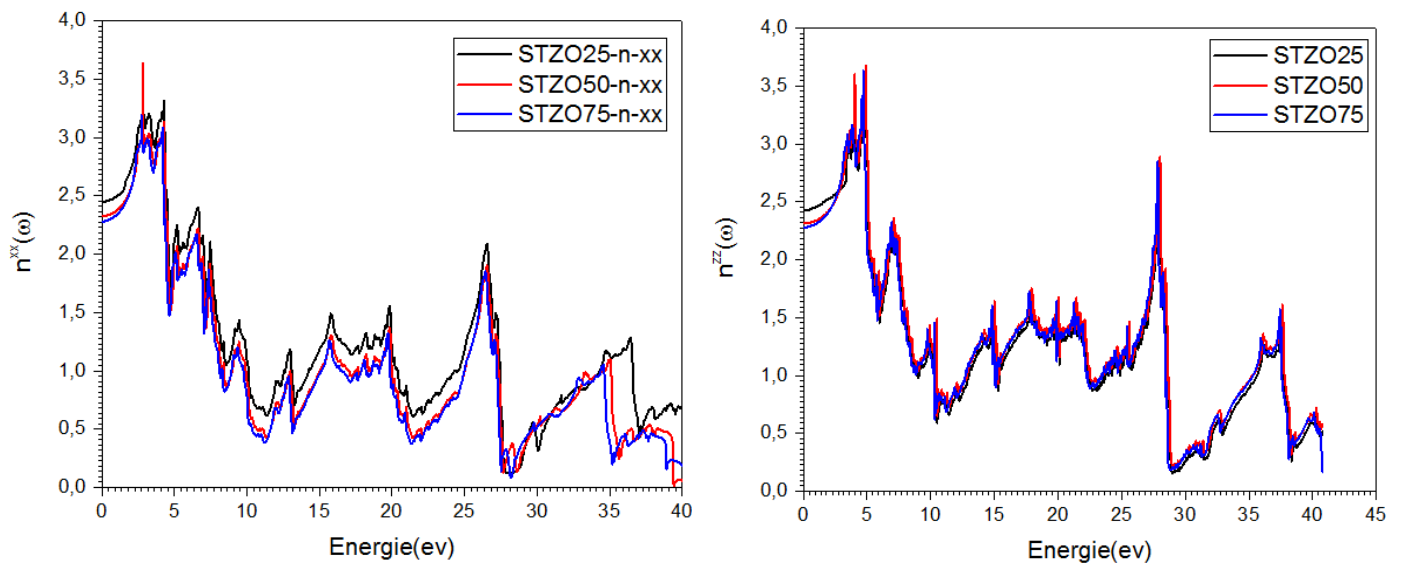


Figure 3.10 : Indice de réfraction $n(\omega)$ des alliages

STZO, $x = 25\%, 50\%, 75\%$.

3.5.2 Coefficient d'absorption

Dans la figure (3.11) nous montre le spectre du coefficient d'absorption calculé le long d'une direction pour STZO25, STZO50, STZO75, dans la structure tétragonale.

La valeur maximale se situe dans l'intervalle de 25 et 32 eV, dans cet intervalle l'absorption est très forte. Les valeurs des coefficients d'absorption α_0 est égale et égale à 546.78 suivant les directions xx, zz . D'après le spectre d'absorption, le gap optique se situe à 3.5, 4.7, 4.8eV pour les deux composantes xx/zz de nos composés STZO (25%,50%,75%) respectivement.

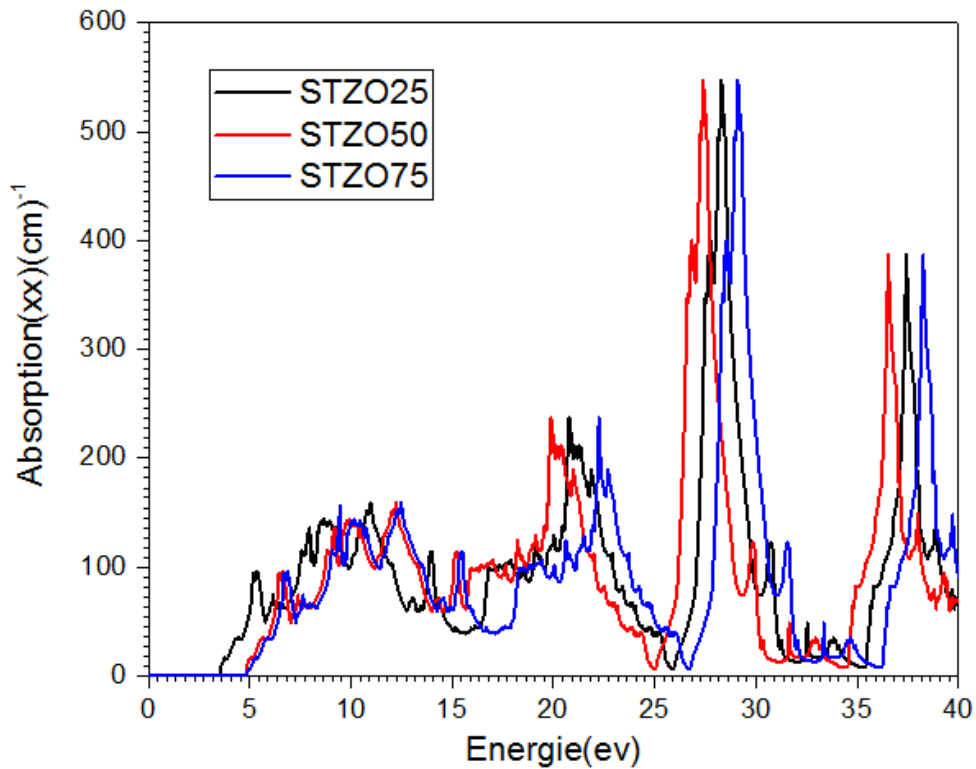


Figure 3.11 : L'absorption de $\text{SrTi}(1-x)\text{Zr}(x)\text{O}_3$ ($x=0.25, 0.50, 0.75$).

3.5.3. La réflectivité

En plus nous avons calculé le spectre de la réflectivité pour l'ensemble de nos composés STZO (25%, 50%, 75%) représenté dans la figure suivantes

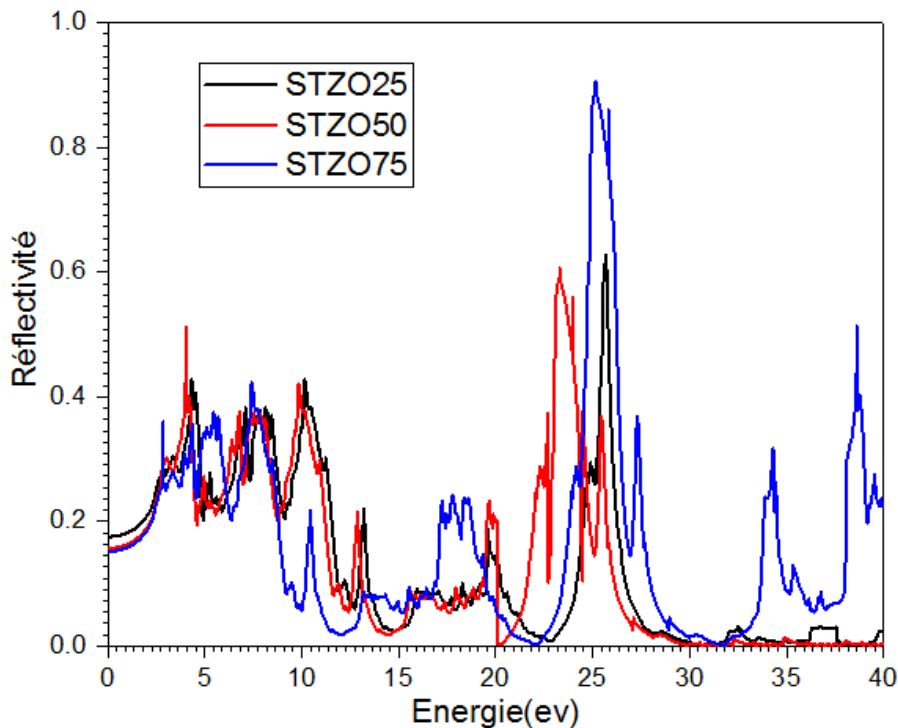


Figure 3.12 : La réflectivité de $\text{SrTi}(1-x)\text{Zr}(x)\text{O}_3$ ($x=0.25, 0.50, 0.75$).

Les valeurs des coefficients de réflectivité $R(\omega)$ sont 0.176, 0.157, 0.152 pour $\text{SrTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$, $\text{SrTi}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_3$, $\text{SrTi}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_3$ respectivement.

3.5.4. Fonction de perte d'énergie

De plus, nous avons calculé la fonction de perte d'énergie pour l'ensemble de nos composés STZO (25%,50%,75%).

Dans la figure 3.5.6 nous montrons la fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ en fonction de l'énergie.

$L(\omega)$ est liée à la fonction diélectrique par:

$$L(\omega) = \text{Im} \left[\frac{-1}{\epsilon(\omega)} \right] = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} \quad (23)$$

$L(\omega)$ représente la réponse d'un matériau aux électrons rapides qui le traversent. Lors de l'interaction avec le matériau, les électrons perdent une partie de leur énergie : c'est cette perte d'énergie qui est mesurée. Le pic principal à environ 26,6 eV correspond à une réduction rapide de la réflectivité $R(\omega)$, qui correspond à la fréquence plasma ω_p .

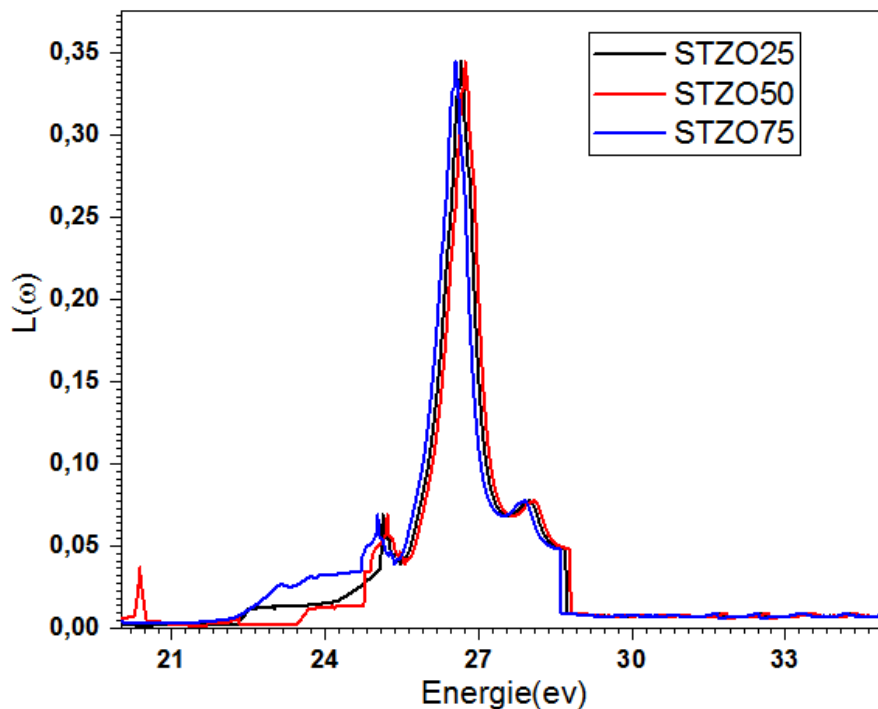


Figure 3.13: Fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ de $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$, ($x=0.25,0.50,0.75$)

3.5.5. L'indice de réfraction

Dans la figure(3.10), nous avons tracez les courbes de l'indice de réfraction n en fonction de la concentration x de Zr . Nous observons qu'il y a une diminution de ce paramètre en augmentant la concentration du zirconium et cette diminution est non linéaire. On note que les valeurs connues de n pour SrTiO₃ ($x=0$) et SrZrO₃ ($x=1$) citées dans les références [31,32] sont 2.40, 2.12. $n(x)$ peut être ajusté de les fonctions quadratique suivante:

$$n_{xx}^{\text{GGA-PBEsol}} = 2.479 - 0.252x - 0.0274x^2 \quad (24)$$

$$n_{zz}^{\text{GGA-PBEsol}} = 2.499 - 0.355x + 0.0364x^2 \quad (25)$$

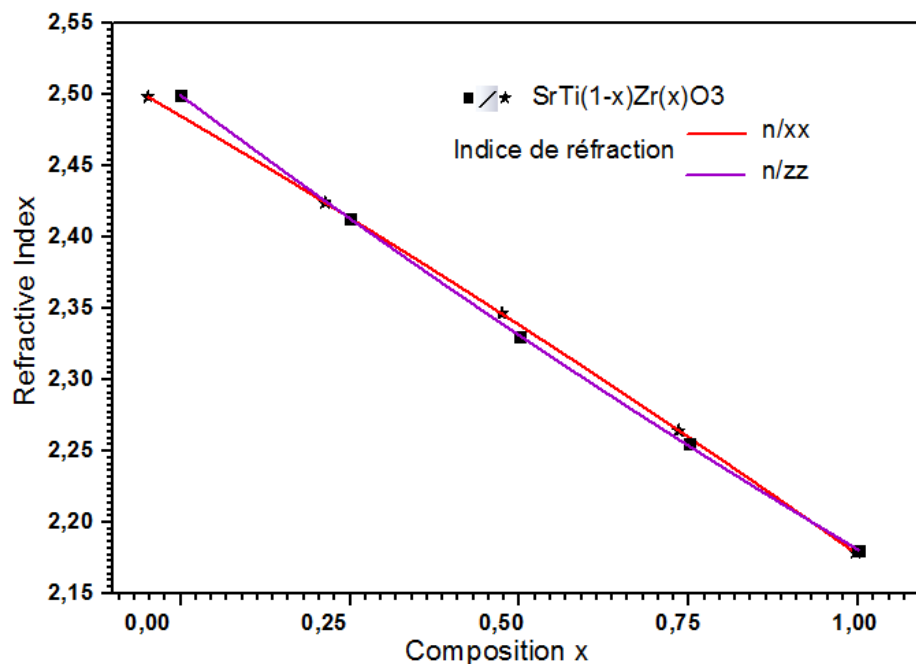


Figure 3.14: La variation de l'indice de réfraction n en fonction de la concentration x de l'Atome Zr, de l'alliage SrTi(1-x)Zr(x)O₃, avec ($x=0.25, 0.50, 0.75$).

3.5.6. Conclusion :

Les calculs que nous avons effectués sur nos composés $\text{SrTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($x=0.25, 0.50, 0.75$) pour déterminer les propriétés optiques, sont basés sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA). La modification introduite par Becke et Johnson sur le potentiel d'échange et corrélation (mBJ), a été appliquée sur l'approximation GGA. Nous avons calculé les variations, entre 0 et 40 eV, de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, la réflectivité, le coefficient d'absorption. Les résultats obtenus sont illustrés et discutés. Nous pouvons constater que :

* $\epsilon_1(\mathbf{0})$ diminue à la fois pour l'axe x et l'axe z en passant de 25% à 75%.

Ceci montre une relation inverse entre le gap (bande interdite) et $\epsilon_1(\mathbf{0})$.

* On remarque d'après les résultats du tableau 3.5, que $n(\mathbf{0})$ aussi décroît

avec le changement d'atome Ti en passant de $x=0.25$ à $x=0.75$, et également varie inversement avec le gap

* L'absorption optique pour nos composés commence autour des valeurs qui

correspondent aux gaps des matériaux et augmente pour atteindre sa valeur maximale, puis diminue avec des petites variations.

* La valeur de $R(\mathbf{0})$ diminue également avec le changement d'atome Ti en

passant de $x=0.25$ à $x=0.75$.

* Le remplacement du Ti^{+4} par Zr^{+4} change la valeur du gap et même les propriétés optiques. Les points critiques se décalent vers des valeurs fortes. Le spectre d'absorption commence à partir de l'infrarouge avec des valeurs proches du violet, ce décalage est dû au fait que ce changement crée des états près du niveau de Fermi. Sous l'effet du champ cristallin, l'orbital $3d$ se scinde en $t2g$ et $e2g$, ces deux sous-niveaux impliquent de nouvelles transitions qui s'ajoutent sur le spectre d'absorption.

Références :

- 1 P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz WIEN2k, an Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties Vienna University of Technology, Vienna, Austria(2001).
- 2 Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133–A1138. [doi:10.1103/physrev.140.a1133](https://doi.org/10.1103/physrev.140.a1133)
- 3 Petersen, M., Wagner, F., Hufnagel, L., Scheffler, M., Blaha, P., & Schwarz, K. (2000). Improving the efficiency of FP-LAPW calculations. *Computer Physics Communications*, 126(3), 294–309. [doi:10.1016/s0010-4655\(99\)00495-6](https://doi.org/10.1016/s0010-4655(99)00495-6)
- 4 Perdew, J. P., Staroverov, V. N., Tao, J., & Scuseria, G. E. (2008). Density functional with full exact exchange, balanced nonlocality of correlation, and constraint satisfaction. *Physical Review A*, 78(5). [doi:10.1103/physreva.78.052513](https://doi.org/10.1103/physreva.78.052513)
- 5 Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg K. H. Madsen, Dieter Kvasnicka, Joachim Luitz, Robert Laskowski, Fabien Tran, Laurence D. Marks: WIEN2k
- 6 Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865–3868. [doi:10.1103/physrevlett.77.3865](https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865)
- 7 Tran, F., & Blaha, P. (2009). Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential. *Physical Review Letters*, 102(22). [doi:10.1103/physrevlett.102.226401](https://doi.org/10.1103/physrevlett.102.226401)
- 8 Becke, A. D., & Edgecombe, K. E. (1990). A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems. *The Journal of Chemical Physics*, 92(9), 5397–5403. [doi:10.1063/1.458517](https://doi.org/10.1063/1.458517)
- 9 Yang, Y., Luo, S., Dong, F., Ding, Y., & Li, X. (2015). Synthesis of High-Phase Purity SrTi_{1-x}Zr_xO₃ Ceramics by Sol-Spray Pyrolysis Method. *Materials and Manufacturing Processes*, 30(5), 585–590. [doi:10.1080/10426914.2014.984305](https://doi.org/10.1080/10426914.2014.984305)
- 10 Kennedy, B. J., Howard, C. J., & Chakoumakos, B. C. (1999). High-temperature phase transitions in SrZrO₃. *Physical Review B*, 59(6), 4023–4027. [doi:10.1103/physrevb.59.4023](https://doi.org/10.1103/physrevb.59.4023)

- 11 Parida, S., Rout, S. K., Subramanian, V., Barhai, P. K., Gupta, N., & Gupta, V. R. (2012). Structural, microwave dielectric properties and dielectric resonator antenna studies of Sr(ZrxTi1-x)O3 ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 528, 126–134. doi:10.1016/j.jallcom.2012.03.047
- 12 Whitfield, P. S., Herron, N., Guise, W. E., Page, K., Cheng, Y. Q., Milas, I., & Crawford, M. K. (2016). Structures, Phase Transitions and Tricritical Behavior of the Hybrid Perovskite Methyl Ammonium Lead Iodide. *Scientific Reports*, 6(1). doi:10.1038/srep35685
- 13 Weston, L., Janotti, A., Cui, X. Y., Himmetoglu, B., Stampfl, C., & Van de Walle, C. G. (2015). Structural and electronic properties of SrZrO3 and Sr(Ti,Zr)O3 alloys. *Physical Review B*, 92(8). doi:10.1103/physrevb.92.085201
- 14 . Momma, K., & Izumi, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44(6), 1272–1276. doi:10.1107/s0021889811038970.
- 15 Murnaghan, F. D. (1944). The Compressibility of Media under Extreme Pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30(9), 244–247. doi:10.1073/pnas.30.9.244.
- 16 Wong, T. K.-Y., Kennedy, B. J., Howard, C. J., Hunter, B. A., & Vogt, T. (2001). Crystal Structures and Phase Transitions in the SrTiO3–SrZrO3 Solid Solution. *Journal of Solid State Chemistry*, 156(2), 255–263. doi:10.1006/jssc.2000.8896 .
- 17 McKnight, R. E. A., Kennedy, B. J., Zhou, Q., & Carpenter, M. A. (2008). Elastic anomalies associated with transformation sequences in perovskites: II. The strontium zirconate–titanate Sr(Zr,Ti)O3 solid solution series. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(1), 015902. doi:10.1088/0953-8984/21/1/015902
- 18 Parida, S., Rout, S. K., Subramanian, V., Barhai, P. K., Gupta, N., & Gupta, V. R. (2012). Structural, microwave dielectric properties and dielectric resonator antenna studies of Sr(ZrxTi1-x)O3 ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 528, 126–134. doi:10.1016/j.jallcom.2012.03.047.
- 19 P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, in: WIEN2K: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Ed. K. Schwarz, Vienna Technological University, Vienna, Austria 2001

- 20 Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865–3868. [doi:10.1103/physrevlett.77.3865](https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865)
- 21 M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford : Clarendon, Oxford, UK) (1954).
- 22 M. Catti, *Acta Crystallogr. A* 41 (1985) 494.
- 23 M. Jamal, IRelast and 2DR-optimize packages are provided by M. Jamal as part of the commercial code WIEN2K, (2013).
- 24 A. Benmakhlouf, A. Bentabet. First Principles Study of Structural and Elastic Properties of BaWO₄ Scheelite Phase Structure under Pressure. *International Journal of Mathematical, Computational, Physical, Electrical and Computer Engineering* Vol:9, No:6, 2015.
- 25 . Ouahrani, T., Otero-de-la-Roza, A., Reshak, A. H., Khenata, R., Faraoun, H. I., Amrani, B., Luaña, V. (2010). Elastic properties and bonding of the AgGaSe₂ chalcopyrite. *Physica B: Condensed Matter*, 405(17), 3658–3664. [doi:10.1016/j.physb.2010.05.061](https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.05.061)
- 26 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(367) (1954) 823-843.
- 27 Saha, S., Sinha, T. P., & Mookerjee, A. (2000). Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of paraelectric BaTiO₃. *Physical Review B*, 62(13), 8828–8834. [doi:10.1103/physrevb.62.8828](https://doi.org/10.1103/physrevb.62.8828)
- 28 . KRAMERS, H. A. (1924). The Law of Dispersion and Bohr's Theory of Spectra. *Nature*, 113(2845), 673–674. [doi:10.1038/113673a0](https://doi.org/10.1038/113673a0) .
- 29 . De L. Kronig, R. (1926). On the Theory of Dispersion of X-Rays. *Journal of the Optical Society of America*, 12(6), 547. [doi:10.1364/josa.12.000547](https://doi.org/10.1364/josa.12.000547) .
- 30 Penn, D. R. (1962). Wave-Number-Dependent Dielectric Function of Semiconductors. *Physical Review*, 128(5), 2093–2097. [doi:10.1103/physrev.128.2093](https://doi.org/10.1103/physrev.128.2093)
- 31 <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2015.07.002> *Refractive index of SrTiO₃ (Strontium titanate, STO) – Dodge.*
- 32 Nazir, G., Ahmad, A., Khan, M. F., & Tariq, S. (2015). Putting DFT to the trial: First principles pressure dependent analysis on optical properties of cubic perovskite SrZrO₃. *Computational Condensed Matter*, 4, 32–39. [doi:10.1016/j.cocom.2015.07.002](https://doi.org/10.1016/j.cocom.2015.07.002)

Conclusion générale

Conclusion générale

Les alliages Sr (Ti, Zr) O₃ sont des matériaux prometteurs pour une utilisation dans les hétéro-structures d'oxydes, mais les propriétés fondamentales de ce système n'ont pas encore été caractérisées. En utilisant des calculs ab-initio, nous étudions les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des alliages SrTi_(1-x)Zr_(x)O₃ ordonnés à x = 0,25, 0,5, 0,75. Dans le cadre de la DFT, basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k, l'approximation du gradient généralisée GGA-PBE et TB-mBJ comme potentiel d'échange-corrélation a été approuvé pour déterminer les propriétés ci-dessus.

Les principaux résultats obtenus de cette étude sont :

Les résultats montrent que pour les trois composés SrTi_{0,75}Zr_{0,25}O₃,

SrTi_{0,50}Zr_{0,50}O₃ et SrTi_{0,25}Zr_{0,75}O₃, cristallisent dans la structure tétragonale N°123 space group P4 /mmm.

Les propriétés structurales telles que le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée sont discutées.

Les résultats des propriétés élastiques confirment la stabilité thermodynamique de ces composés et ce sont des matériaux relativement fragiles.

Les matériaux étudiés sont trouvés être des semi-conducteurs à gap direct.

La largeur de la bande interdite augmente avec l'augmentation de x.

La fonction diélectrique et quelques constantes optiques telles que le coefficient d'absorption, la réflectivité, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction et la fonction de perte d'énergie électronique sont étudiées dans l'intervalle de 0 à 40 eV.

La constante diélectrique statique $\epsilon_1(\mathbf{0})$ et l'indice de réfraction $n(\mathbf{0})$ présentent une diminution non linéairement en fonction de la composition x.

Cette étude est une prédiction des propriétés vibrationnelles des composés SrTi_{0,75}Zr_{0,25}O₃, SrTi_{0,50}Zr_{0,50}O₃ et SrTi_{0,25}Zr_{0,75}O₃ notée STZO25, STZO50 et STZO75 respectivement, pour lesquelles il n'y a aucune donnée expérimentale jusqu'à présent. Nous espérons que la présente étude sera comme guide pour des investigations ultérieures sur ces propriétés.

Annexe

ANNEXE 1

La structure électronique

Les propriétés électroniques peuvent être représentées par un diagramme de bandes d'énergies, celui-ci est établi à partir des niveaux atomiques des éléments composant le solide et comprend une bande de valence et une bande de conduction séparées par un gap représentant l'écart énergétique entre les niveaux supérieurs et inférieurs des deux bandes. L'occupation par les électrons de ces bandes et l'énergie du gap définiront le comportement du solide : isolant, métallique ou semi-conducteur.

Les pérovskites ABO_3 peuvent être considérées comme la combinaison de deux oxydes :

un oxyde d'un élément à caractère ionique (le cation A) et un oxyde d'élément de transition à caractère plus covalent (le cation B).

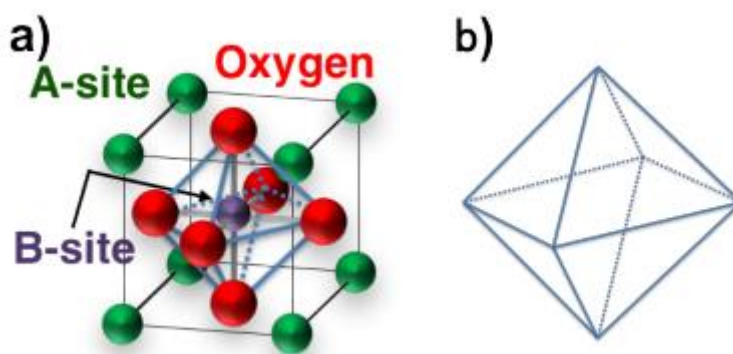


Figure (3.15): Schéma d'une structure de pérovskite ABO_3 .

(a) Cellule unitaire de structure de pérovskite ABO_3 .

(b) Structure octaédrique formée avec six atomes d'oxygène au coin.

Le plus souvent, le diagramme de bande est celui de l'oxyde de l'élément de transition. Il met en commun les électrons des couches supérieures de l'oxygène et de l'élément de transition. Ce dernier, de part son nombre d'électrons, possède une couche électronique supérieure d composée de 5 orbitales (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2}) tandis que les oxygènes possèdent une couche électronique supérieure $2p$ composée de 3 orbitales (p_x , p_y , p_z) (**figure 3.16**).

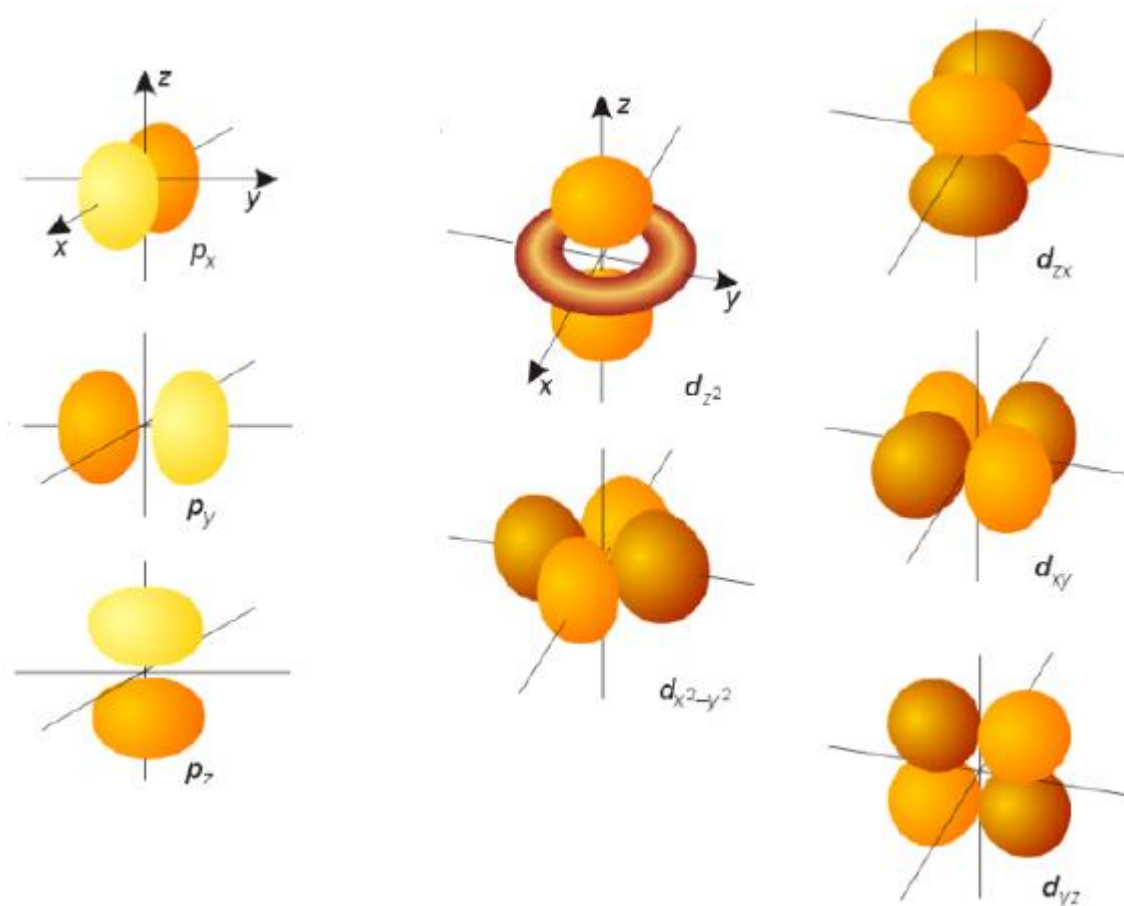


Figure (3.16): Représentation des trois orbitales de la couche p de l'oxygène et des cinq orbitales de la couche d de l'élément de transition.

La déformation des structures octaédriques peut être attribuée à des perturbations internes (distorsion de Jahn-Teller de premier ordre) ou externe (déformation épitaxiale) [1]. Le théorème de Jahn-Teller dit qu'une molécule avec un état fondamental électronique dégénéré est instable et faussera pour enlever la dégénérescence électronique ; Cela implique que les pérovskites contenant des ions avec certaines configurations d'électrons d auront une stabilité accrue lorsqu'elles sont situées dans un environnement octaédrique déformé [2].

Les cations de site B sont toujours entourés par six anions d'oxygène voisins. En raison de la répulsion coulombienne entre les électrons des orbitales d cationiques et p d'oxygène, l'énergie de l'orbitale d augmente figure 3.17.(b). Ainsi, un champ cristallin créé par les octaèdres d'oxygène éclate les cinq orbitales d dégénérées en deux, une paire symétrique dégénérée triplement, marquée t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}) et une paire antisymétrique doublement dégénérée supérieure marquée e_g ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) ; ces dernières pointent directement selon l'axe des liaisons B–O figure 3.17.(c).

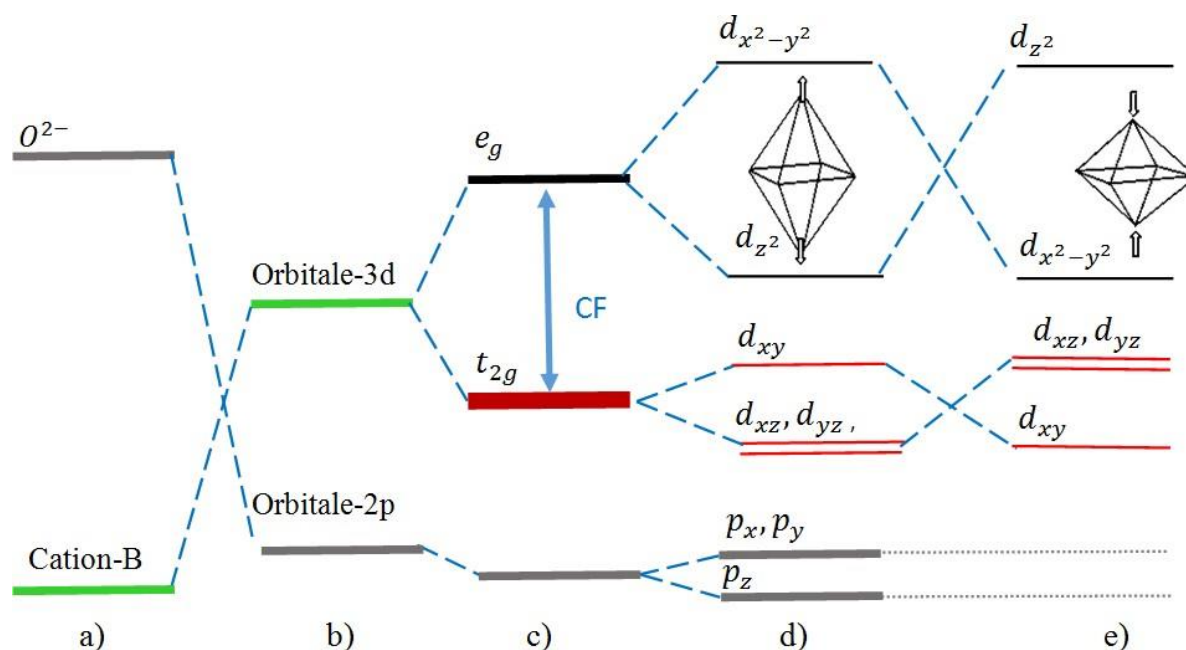


Figure 3.17 : a) niveaux d'énergie des atomes isolés,
 b) déplacement des niveaux d'énergie dues au potentiel électrostatique,
 c) Levée de dégénérescence des orbitales 3d en champ octaédrique ,
 d-e) Jahn-Teller au sein d'un complexe octaédrique.

[1]. Pu Yu. Emergent phenomena at complex oxide interfaces. 2011.

[2]. Kugel', K. I., & Khomskiï, D. I. (1982). The Jahn-Teller effect and magnetism: transition metal compounds. Soviet Physics Uspekhi, 25(4), 231–256.

[doi:10.1070/pu1982v025n04abeh004537](https://doi.org/10.1070/pu1982v025n04abeh004537)

ANNEXE 2

Structures de bandes d'énergie

La structure de bandes électroniques des solides révèle les valeurs propres associées aux bandes de conduction et de valence suivant des directions spécifiques dans la zone de Brillouin d'une structure particulière de cristal. Une des raisons les plus importantes pour calculer la structure de bandes électroniques est de déterminer la bande interdite (le gap d'énergie) qui représente la différence entre les valeurs des énergies de la bande de valence supérieure et le bande de conduction inférieure, car cela peut donner une idée sur les utilisations potentielles pour des applications de différents dispositifs.

Afin de déterminer la structure de bandes électroniques d'un matériau, un calcul de l'énergie au point singulier (calculation of single-point energy) est d'abord effectuée pour déterminer la densité self-consistant de l'état fondamental. Ceci fixe la forme de l'Hamiltonien de Kohn-Sham, qui est résolu pour donner les valeurs propres de Kohn-Sham correspondantes. Les valeurs propres sont calculées à un plus grand nombre de points- \mathbf{k} , le long des directions spécifiques dans la zone de Brillouin, que celle utilisée dans le calcul de l'énergie. La représentation des bandes d'énergie dans l'espace réciproque donne les énergies permises d'un électron en fonction du vecteur d'onde k . Le long des directions spécifiques dans la zone de Brillouin. La Fig.III.18 montre la zone de Brillouin liée à la structure tétragonale simple, avec les points- \mathbf{k} de haute symétrie, utilisées dans les calculs de structure de bande exécutés dans la présente étude. Cette zone est le volume minimal du réseau réciproque, défini par la maille primitive de *Wigner Seitz* qui représente la première zone de Brillouin caractérisé par des lignes de haute symétrie : Δ , Λ , Σ et des points de haute symétrie : Γ , M, X, Z, R, A

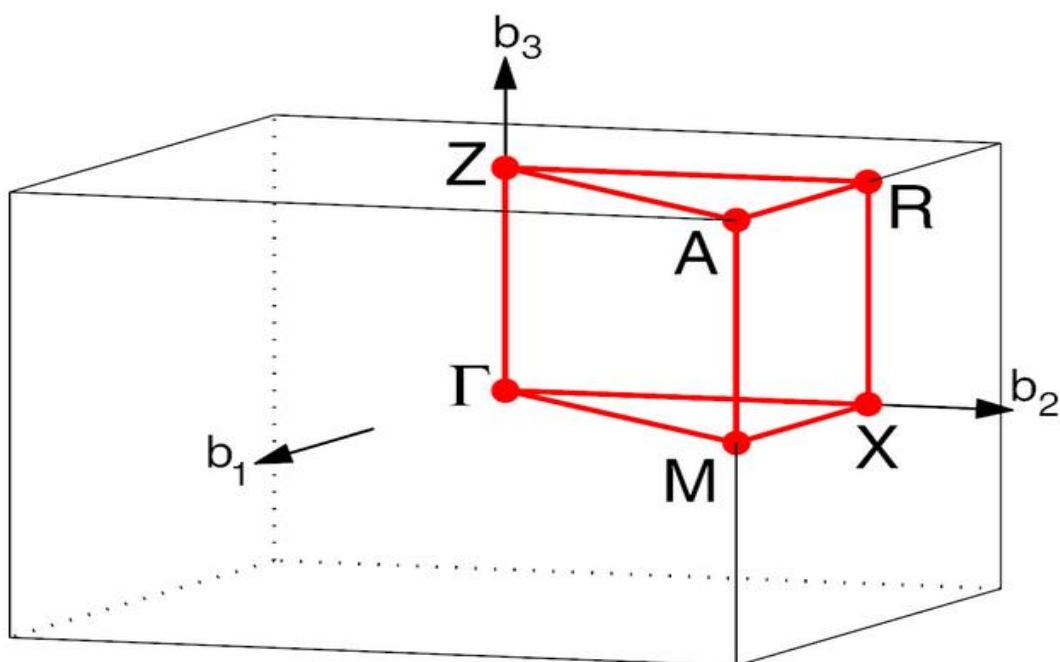


Figure 3.18 : Première zone de Brillouin : pour le réseau tétragonale et les points- k de haute symétrie.

Les quatre points k de haute symétrie de la ZB pour le réseau tétragonale possèdent les coordonnées suivantes : $\Gamma(0\ 0\ 0)$, $R(0.5\ 0\ 0.5)$, $Z(0\ 0\ 0.5)$, $M(0.5\ 0.5\ 0)$, $A(0.5\ 0.5\ 0.5)$ et $X(0.5\ 0\ 0)$. Les calculs des structures de bande ont été réalisés suivant les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin associée à la structure tétragonale simple, calculées à 0 GPa avec les paramètres de maille les plus optimisés en utilisant les deux approximations GGA-PBE et la mBJ-GGA08.

La formule générale des pérovskites simple ABX_3

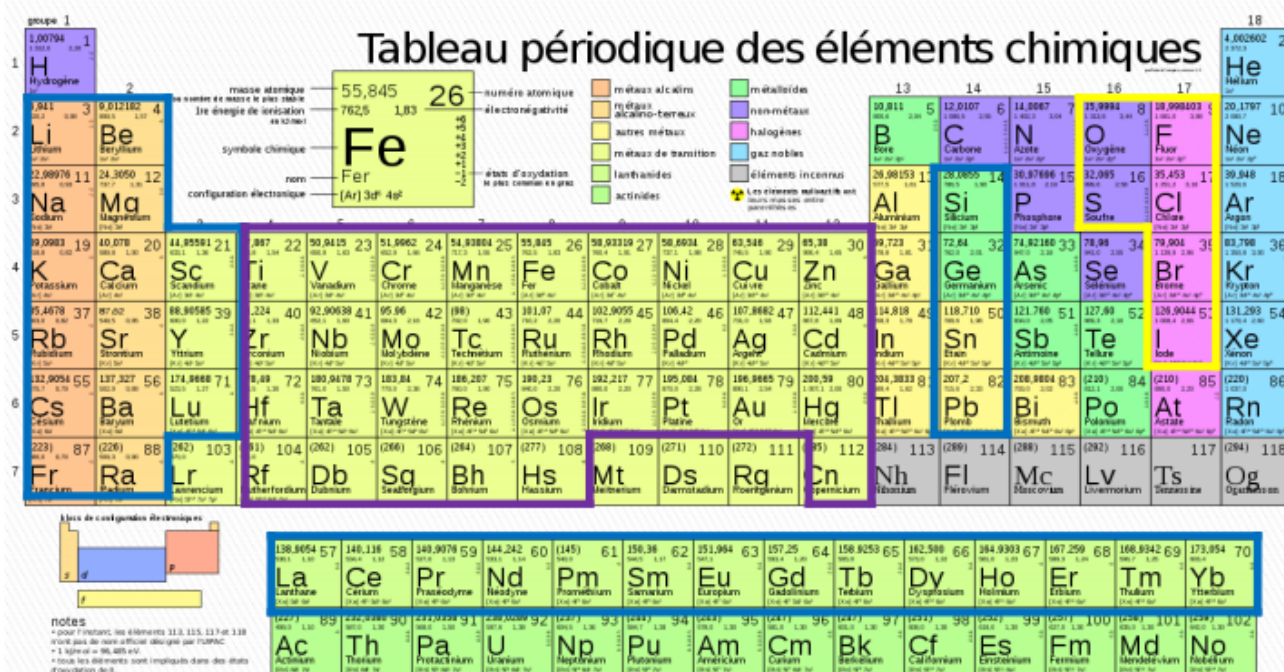


Figure (3.19) : Représentation générale des pérovskites simple ABX_3 .

