

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République algérienne démocratique et populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب  
Université –Ain Temouchent- Belhadj Bouchaib  
Faculté des Sciences et de Technologie  
Département de physique



Projet de Fin d'Etudes  
Pour l'obtention du diplôme de Master en : Physique des matériaux  
Domaine : SCIENCES DE LA MATIERE  
Filière : Physique  
Spécialité : Physique des Matériaux  
Thème

Études AB-INITIO des propriétés :  
Structurales et Electronique et Magnétique  
De pérovskite  $\text{SrTiO}_3$

**Présenté Par :**

**M. NOUN MOUNIR**

**Devant le jury composé de :**

M <sup>f</sup> . Bensaid Djillali	Professeur	UAT.B.B (Ain Temouchent)	Président
M <sup>f</sup> . Demmouche Kamel	M.C.A	UAT.B.B (Ain Temouchent)	Examineur
M <sup>f</sup> . Dine el hannani Mohammed	M.C.B	UAT.B.B (Ain Temouchent)	Encadrant
M <sup>f</sup> . Bensafa Khaled Imad	M.C.B	UAT.B.B (Ain Temouchent)	Invité

*Année Universitaire 2020/2021*

# Remerciements

Tout d'abord, nous remercions *Allah* Tout-Puissant de m'avoir aidé, de m'avoir donné la force et le courage de terminer cet humble travail et de terminer mes études. Nous tenons à remercier mon superviseur, **M. Dine el hannani Mohammed**, nous devons lui exprimer notre gratitude, le remercier pour ses conseils et son aide, elle n'a pas hésité à fournir conseils et aide, et nous a confié tout au long de notre processus de travail. Je tiens également à remercier le professeur **Bensaid Djillali** d'avoir accepté la présidence du jury. Je tiens à remercier le Dr **Damouche kamel** d'avoir accepté de revoir ce travail. Je suis très reconnaissant à l'invité d'honneur, le Dr **Bensafa Khaled Imad**, pour son aide Nous tenons également à remercier Mme **Amina Belkadi** et tous les enseignants qui ont contribué à l'apprentissage de l'école primaire à l'université.

Je suis très reconnaissant à l'invité d'honneur, le Dr **Bensafa Khaled Imad**, pour son aide Nous tenons également à remercier Mme Amina Belkadi et tous les enseignants qui ont contribué à l'apprentissage de l'école primaire à l'université. Je remercie mon meilleur ami et collègue **Benichou Marwa** durant le parcours universitaire, et me remercie pour mon aide et mon soutien moral. Merci beaucoup à tous les étudiants qui se spécialisent en science des matériaux. Cordialement, les étudiants qui se spécialisent en physique des matériaux Mes plus sincères remerciements à ma famille Remerciements particuliers : mes parents, mes frères, et tous ceux qui m'ont aidé pendant mes études.

Afin de ne laisser personne s'en souvenir, je remercie sincèrement tous ceux qui m'ont aidé à terminer cet humble mémoire. Aujourd'hui je tiens à les remercier, et je tiens également à remercier toute l'équipe pédagogique de l'Université Belhadj Bouchaïb d'Aïn Temouchent (U.B.B.A.T).

**Un grand merci à tous !**

# Dédicaces

Dédiant ce travail avec mes sentiments les plus profonds

A mes chers parents **Balkacem** et **Wahiba** :

Mon amour et mon affection pour vous. Sans votre aide, je ne serais jamais capable d'atteindre le niveau que je suis maintenant Arrivé aujourd'hui. Je suis heureux de vous voir heureux et fier en ce jour.

Mon cher, mon bras droit **bouzié daño mohemed seif dîne** :

Frère et meilleur ami, j'ai accouché de jours.

A ma chère **benichou Marwa** :

Pour tous vos encouragements, votre confiance en moi et Avec mes compétences et votre aide précieuse, je vous en remercie.

Mon cher frère **wahib** et **adem, abdelffetah**

Que Dieu vous bénisse et vous donne une vie pleine de santé, de réussite et de bonheur. La vie ne nous séparera jamais

À tous les professeurs et enseignants du Département de physique. Et tous ceux qui me connaissent.

Mes dédicaces vont à mes amis,

fouad, abd rahmen, saïd, hadri , ahmed ,sid ahmed , nadjib, abdo, Mohamed, .....

Mes dédicaces spéciales pour mes sœurs amis ,

louiza, radja, kenza , .....

Et à tous ceux qui ont donné une contribution ceux de réalisation de  
ce mémoire.

### NOTATIONS

$H$	Hamiltonien d'un système.
$E$	L'énergie totale du système.
$\Psi$	Fonction d'onde exacte d'un système à N particules.
$T_e$	L'énergie cinétique des électrons.
$T_n$	L'énergie cinétique des noyaux.
$V_{n-n}$	Interaction répulsive noyaux-noyaux.
$V_{n-e}$	Interaction attractive noyaux-électrons
$V_{e-e}$	Interaction répulsive electron électrons.
$V_{ext}$	Potentiel externe.
$V_{eff}$	Potentiel effectif.
$V_H$	Potentiel deHartree.
$V_{xc}$	Potentiel d'échange et corrélation.
$\rho$	densité électronique.
$\hbar$	la constant de Planck
$H_e$	Hamiltoniens électronique
$H_n$	Hamiltoniens nucléaire
$J_i$	l'intégrale de Coulomb
$K_{ij}$	terme de Fock (intégrale commutative

## Notations

$V_{ext}(\mathbf{r})$	potentiel externe
$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$	l'énergie d'échange et de corrélation.
$E_{Hartrée}[\rho(\mathbf{r})]$	la repulsion coulombienne electron
$T[\rho(\mathbf{r})]$	l'énergie cinétique du système
$F[\rho(\mathbf{r})]$	fonctionnelle générale pour tout système à électrons multiples
$V_{xc}$	potentiel d'échange-corrélation
$\alpha$ et $\beta$	coefficients indépendants
$\epsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$	l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz homogène avec une densité constante
$r_0$	Le rayon autour de chaque nœud Du réseau
$U(\mathbf{r})$	Le potentiel de muffin-tin
$\Omega_{int}$	la région d'intervalle. À l'intérieur de Lasphère
$\Phi_v$ et $\dot{\Phi}_v$	combinaison linéaire
$a_{LKr}$ et $b_{LKr}$	les coefficients fournissent un lissage similaire
$H_{KL}(\mathbf{r})$	Function de hankel
$\Omega_c$	le volume de la cellule unitaire
$ \delta $	La valeur d'erreur
$s$ et $p$	les orbitals
$Y_L(\hat{r})$	l'harmonique sphérique,
$h_0$	La fonction lisse de Hankel

## Notations

$g_0(\mathbf{r})$	la fonction se plie plus doucement,
$y(\mathbf{r})$	harmonique sphérique
(N3)	l'étape d'ordre .
$V_0$	potentiel constant
$\Psi_0$	l'équation de Schrödinger radiale est une fonction deHankel standard avec une singularité à l'origine
$H_L(\mathbf{r})$	fonction lissées de Hankel
$\gamma = R_{sm}^2/4$	Quart du carré du rayon de lissage.
$P_{KL}(\mathbf{r})$	polynômes bi- orthogonaux à ces fonctions
$\mu^{xc} = \frac{dV^{xc}}{d\rho}$	les notations suivantes pour les différentes dérivées des formules de l'approximation de la densité locale.
$\eta^{xc} = \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho}$	
$\gamma^{xc} = \frac{d^3V^{xc}}{d^3\rho}$	
$A_{LK\tau}^{K\lambda}$	les coefficients vibrationnels du problème de la valeur propre de la méthode <b>LMTO</b>
$S_{LK\tau}^{K\lambda}$	leur convolution avec les constantes de la structure
$\widehat{T}_{L'K'LK}^{\tau(i)}$	les intégrales suivant la zone de Brillouin
$\rho^c$	densités atomiques (la densité du cœur)
$P_l^m$	polynômes de Legendre augmentés
$\alpha_{lm}$	coefficients de normalisation
$V_H$	potentiel de Hartree
$V_{xc}$	potentiel d'échange-corrélation
$m$	le nombre de l'itération.

## **INDICES**

<b>DFT</b>	La théorie de la fonctionnelle de la densité
<b>LDA</b>	L'approximation de la densité locale
<b>GGA</b>	Approximation du gradient généralisé
<b>FP-LAPW+lo</b>	Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals
<b>MRAM</b>	Magnetic Random Access Memory
<b>SCF</b>	Self-consistent Field method
<b>LCAO</b>	Linear combination of atomic orbitals
<b>PW</b>	Plane waves.
<b>LPW</b>	Méthode des ondes planes augmentées
<b>MT</b>	Muffin-Tin
<b>IBZ</b>	La zone de Brillouin irréductible
<b>fond</b>	Relatif à l'état fondamental
<b>F</b>	Relatif à un vecteur d'onde ou une énergie de Fermi.
<b>H.K</b>	Relatif à la théorie de Hohenberg et Kohn.
<b>k.S</b>	Relatif à la théorie de Kohn et Sham.
<b>LSDA</b>	Densité locale avec polarisation du spin
<b>PBE</b>	Perdew, Burke et Ernzerhof
<b>PBEsol</b>	Perdew, Burke et Ernzerhof solids
<b>WC</b>	Wu-Cohen
<b>FM</b>	Ferromagnétiques
<b>NM</b>	Non-magnétiques

## *Indices*

**FP-LAPW** Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals

**FP-LMTO** Full Potential Energy Linear Muffin Tin Orbital

**MT** Muffin-Tin

**LMTO** Linear Muffin Tin Orbital

**MTO** Muffin Tin Orbital

**ASA** l'approximation de la sphère atomique

**ZI** zones interstitielles



***Liste des figures***

Figure I. 1	Pérovskites à l'état naturel : (a) sodalite ; (b) clinochlore; (c) Dysanalyte et (d) Knopite.	06
Figure I. 2	Classification of perovskite structure flowchart	08
Figure I. 3	Conditions requises pour la ferroélectricité (polarisation) et le ferromagnétisme (mouvement de spin d'électrons non appariés).	14
Figure I. 4	Représentation générale des pérovskites simple ABX <sub>3</sub>	16
Figure I. 5	Représentations de la structure pérovskite cubique ABO <sub>3</sub>	18
Figure I. 6	Maille de la pérovskite simple ABO <sub>3</sub>	19
Figure I. 7	tausonite (titanate de strontium )	25
Figure I. 8	tausonite (titanate de strontium )	25
Figure I. 9	structure SrTiO <sub>3</sub>	27
Figure I. 10	tausonite (titanate de strontium)	31
Figure II. 1	Schéma décrivant le processus itératif de résolution des équations de Kohn-Sham.	55
Figure II. 2	Le Calcul self consistant de la fonctionnelle de densité	66
Figure III. 1	(a) Potentiel de muffin-tin tracé le long d'une rangée d'ion. (b) Le potentiel de muffin tin est constant (nul) dans les régions interstitielles et représente un ion isolé dans chaque région de cœur	73
Figure III. 2	Potentiel Muffin-Tin.	74
Figure III. 3	Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse	81
Figure III. 4	La figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel	84
Figure III. 5	Schéma du cycle auto cohérent du code	95
Figure III. 6	fenêtre de dialogue Mstudio Mindlab.	98
Figure V. 1	La variation de l'énergie totale en fonction du permettre volume de pérovskite SrTiO <sub>3</sub> l'approximation LDA et LSDA.	106
Figure V. 2	Cellule unitaire symétrique pour le réseau cubique à faces centrées.	108

## *Liste des figures*

Figure V. 3	Diagramme de bandes d'énergie d'un conducteur, d'un isolant et d'un semi-conducteur.	109
Figure V. 4	Structure de bande électronique du SrTiO <sub>3</sub> le long des directions de hautes symétries dans la zone de Brillouin par LDA	110
Figure V. 5	Structure de bande électronique du SrTiO <sub>3</sub> le long des directions de hautes symétries dans la zone de Brillouin par LSDA (up /dn)	111
Figure V. 6	Densités d'états électroniques DOS du SrTiO <sub>3</sub> par LSDA et LDA	113

## Liste des Tableaux

Tableaux I.1	Evolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance	20
Tableaux I.2	principe application des matériaux pérovskite	23
Tableaux I.3	Propriétés générales de Sr et Ti et O3	28
Tableaux I.4	Propriétés chimique de « Sr » et « Ti » et « O3 »	29
Tableaux I.5	Propriétés physiques de « Sr » et « Ti » et « O3 »	29
Tableaux I.6	Propriétés nucléaires de « Sr » et « Ti » et « O3 »	30
Tableaux I.7	Propriétés électronique de « Sr » et « Ti » et « O3 »	30
Tableaux V.1	Les valeurs des rayons de la sphère muffin-étain sans contact	104
Tableaux V.2	Constante de réseau $a_0$ , le module de compression $B_0$ et sa dérivée par rapport à la pression $B'$ de $\text{SrTiO}_3$ en utilisant les deux approximations LSDA et LDA <sub>c</sub>	107
Tableaux V.3	Largeur de la bande interdite et largeurs des gaps directs, suivant les points de haute symétrie, de $\text{SrTiO}_3$ par LDA	112

## Table de matières

Remerciements .....	I
Dédicaces .....	II
NOTATIONS .....	III
INDICES .....	VI
Liste des figures .....	VIII
Liste des Tableaux.....	XI
Introduction générale : .....	2
Partie I Généralité De La pérovskite .....	5
I.1.Introduction :.....	5
I.2.CLASSIFICATIONS DES MATERIAUX PEROVSKITES.....	7
I.3.Propriétés .....	9
I.3.1.Propriétés diélectriques .....	9
I.3.2.Propriétés optiques.....	10
I.3.3.Ferroélectricité .....	11
I.3.4.Piézo-électricité.....	13
I.3.5.Multiferroïcité .....	13
I.4.Les matériaux pérovskites : .....	15
I.4.1.La structure pérovskite ABX <sub>3</sub> : .....	15
I.4.2.La structure pérovskite ABO <sub>3</sub> : .....	17
I.4.2.1.La structure pérovskite idéale : .....	17
I.4.2.2.Conditions de stabilité d'une structure pérovskite : .....	18
I.4.2.3.Facteur de tolérance : .....	18
I.4.2.4.L'ionicité des liaisons anions-cations .....	20
I.4.2.5.Rapport VA/VB : .....	20
I.5.Applications .....	21
I.5.1.Application technologique des matériaux pérovskites .....	22
I.5.2.Principales application des matériaux des pérovskites: .....	23
Partie II Généralité De La SrTiO <sub>3</sub> .....	24
I.6.Histoire.....	24
I.7.Définition .....	26
I.8.Structure de SrTiO <sub>3</sub> : .....	27
I.9.1.Propriétés générales de « Sr » et « Ti » et « O <sub>3</sub> » : .....	28

# Table des matières

I.9.2. Propriétés chimique de « Sr » et « Ti » et « O3 » : .....	29
I.9.3. Propriétés physiques de « Sr » et « Ti » et « O3 » : .....	29
I.9.4. Propriétés nucléaires de « Sr » et « Ti » et « O3 » : .....	30
I.9.5 Propriétés électronique de « Sr » et « Ti » et « O3 » : .....	30
I.10. Applications du titanate de strontium (SrTiO3).....	32
Référence.....	33
II .1. Introduction : .....	44
II .2. Approche ab-initio : .....	45
II .2.1. Equation de Schrödinger à un électron – Hamiltonien exact du cristal.....	45
II .2.2. Approximation de Born et Oppenheimer : .....	46
II .2.3. Approximation de Hartree (1928): .....	47
II 2.4. Approximation de Hartree-Fock : .....	48
II .3. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité : .....	50
II .3.1. Théorèmes d'Hohenberg et Kohn:.....	51
a) Premier théorème : .....	51
b) Deuxième théorème : .....	51
II .4.1. Le potentiel de Coulomb : .....	56
II .4.2. Potentiel d'échange-corrélation : .....	56
II .4.3. Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ : .....	56
II .5. Différents types de fonctionnelles d'échange et de corrélation.....	59
II .5.1. Approximation de la densité locale (LDA) : .....	59
II .5.2. Approximation du gradient généralisé (GGA) : .....	60
II .5.3. Approximation du gradient généralisé avec la correction de d'Hubbard (GGA+U) ....	61
II .5.4. Approximation de la densité spin locale (LSDA) : .....	61
II .5.5. Approximation de Hedin et Lunqvist : .....	62
II .5.6. Approximation de Ceperley et Alder : .....	63
II .5.7. Approximation LSDA et GGA avec polarisation de spin (SGGA): .....	63
II .6. Résolution de l'équation de Kohn- Sham(K S):.....	64
Reference.....	67
III .1. Introduction : .....	71
III.3. Instruction de base : .....	74
III.4. Fonctions de base : .....	75
III.4.1 Sphères muffin-tin : .....	76

# Table des matières

III.4.2 Transformée de Fourier de la Pseudo LMTO : .....	78
III.5 Fonctions lisses de Hankel de base « Smooth Hankel functions » : .....	80
III.5.1 Propriétés de base : .....	81
III.5.2 Formalisme des fonctions de Hankel lissées : .....	82
III.5.3 Les avantages des fonctions enveloppe lisses de Hankel .....	83
III.6 Intégrales analytique de deux centres: .....	85
III.7 Développement autour d'un site: .....	86
III.8 Augmentation dans la méthode FP-LMTO: .....	88
III.9 Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MD) : .....	88
III.10 La contribution d'échange et de corrélation : .....	90
III.11 Les fonctions d'onde : .....	90
III.12 Calcul de la densité de charge : .....	91
III.12.1 Densité du cœur : .....	92
III.13 Harmonique sphériques : .....	92
III.14 Le cycle auto-cohérent : .....	93
III.15 Avantages et inconvénients de la méthode LMTO : .....	96
III.16 Le code de calcul Mstudio Mindlab : .....	97
Référence .....	99
V.1.INTRODUCTION .....	103
V.2.Détail du Calcul: .....	104
V.3.Etude Propriétés structurales de pérovskite : .....	105
V.4. Etude Propriétés électroniques : .....	108
V.4.1.Structure de bande .....	108
V.4.2.Densités d'états électroniques DOS .....	112
Référence .....	114
Conclusions général .....	119
Résumé .....	120

# Introduction générale

### Introduction générale :

La physique est une science qui tente de comprendre, de modéliser et la physique des matériaux joue un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans de nombreux domaines. Le but de cette thèse est de faire des observations dans le domaine de la physique du solide. L'idée centrale de cette recherche est de comprendre les propriétés du matériau à l'échelle atomique en étudiant les propriétés électroniques et structurales et magnétiques de l'oxyde de pérovskite : (tausonite) le titanate de strontium ( $\text{SrTiO}_3$ ).

Il existe plusieurs méthodes de simulation dans ce domaine qui ont joué un rôle très nécessaire dans la détermination des différentes propriétés de la pérovskite  $\text{SrTiO}_3$ . Il existe de nombreux types de matériaux d'oxyde de type pérovskite, y compris les types isolants, semi-conducteurs, métalliques et supraconducteurs. Il est utilisé dans de nombreux domaines technologiques de pointe, tels que l'électronique, l'optique linéaire et non linéaire, la photo catalyse, le photovoltaïque et l'électrochimie. Les matériaux d'oxyde de type pérovskite ont une variété de propriétés physiques (électriques, mécaniques, optiques, magnétiques, etc.) Le  $\text{SrTiO}_3$  lui-même est un système étonnant : dans sa composition chimique la plus pure, c'est un bon isolant avec une large bande interdite. Cependant, en se dopant avec une petite quantité d'autres éléments, il devient un métal à haute mobilité électronique.

Aujourd'hui, il existe plusieurs méthodes qui représentent les outils de base pour le calcul des différentes propriétés des systèmes les plus complexes de ces méthodes. La méthode de calcul **ab-initio**, et parfois ces méthodes ont pu remplacer des expériences très difficiles.

Notre travail comprend l'étude des propriétés des matériaux de type pérovskite  $\text{ABO}_3$  ( $\mathbf{A} = \text{Sr}$ ,  $\mathbf{B} = \text{Ti}$ ) en raison de leurs propriétés structurales électroniques et magnétiques. De l'objectif principal du travail, la méthode **ab initio**, la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) est une méthode de modélisation solide appropriée car elle simplifie grandement l'analyse de l'équation de Schrödinger du système étudié. Et Deux approximations de son échange et de l'énergie associée : Approximation de la densité locale (**LDA**) et Approximation de la densité de spin locale (**LSDA**) La forme de base de la **DFT** est basée sur le théorème de Hohenberg et Kohn. Ceci est utile plus tard et dans le code **Mstudio** utilisé pour les calculs. Après cette introduction générale, le travail que nous proposons dans cet article se compose de cinq chapitres :



## *Introduction générale*

**Chapitre I :** consacrée à la description des Généralité De La pérovskite d'une part et d'autre part aborde des Généralité De La SrTiO<sub>3</sub> et leurs propriétés.

**Chapitre II :** consacré à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) Développé par Hohenberg, Kohn et Sham, qui ont fourni la base des calculs spécifique. Nous avons proposé l'équation de Schrödinger, différentes approximations sont utilisées Résoudre l'équation de Schrödinger, l'équation de Kohn et Sham, approximative Densité locale utilisée pour déterminer les termes d'échange et les corrélations Energie et méthodes de résolution des équations.

**Chapitre III :** consacré à la description détaillée de la méthode FP-LMTO basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité.

**Chapitre IV :** consacré la dernière description des résultats des propriétés structurales et électronique et magnétique obtenus d'après simulation numérique de pérovskite SrTiO<sub>3</sub>

Enfin nous terminerons cette étude par une conclusion générale.

Chapitre I  
Généralité Sur  
Le matériau De La  
pérovskite (SrTiO<sub>3</sub>)

## Partie I Généralité De La pérovskite

### I.1.Introduction :

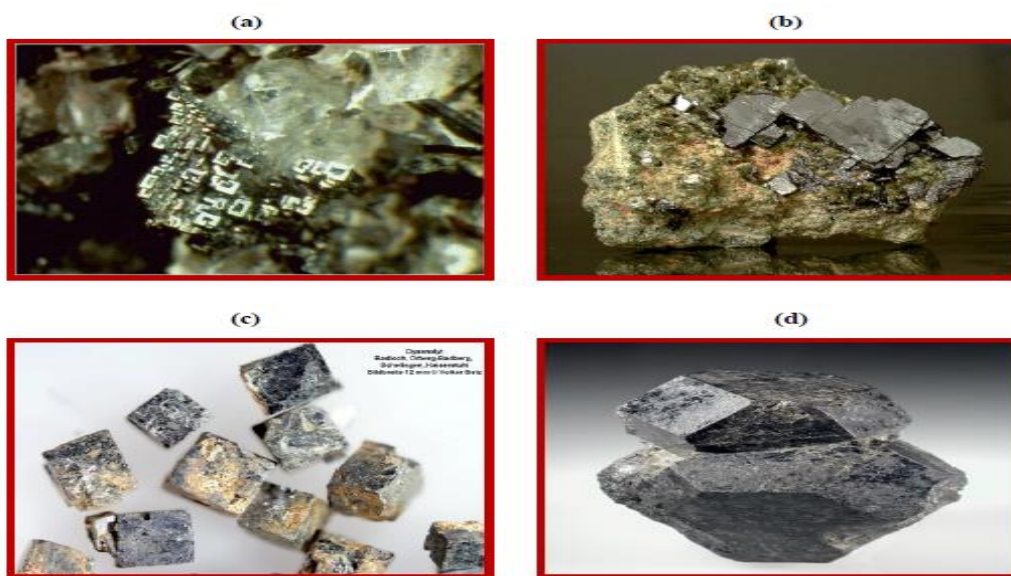
Les matériaux en pérovskite sont de nouveaux «matériaux inorganiques» céramiques aux propriétés physiques et chimiques très différentes Depuis leur découverte dans les années 1980.[1][2] La famille des composés chimiques à structure de type pérovskite en raison de la propriété comprend une large gamme de matériaux électrotechniques – diélectriques par semi-conducteurs, conducteurs sup ioniques, conducteurs avec conductivité ionique et électronique combinée pour Supraconducteurs à haute température.[3, 4] De plus, comme on le sait, ces composés dans certaines plages de température ont des propriétés piézoélectriques, pyroélectrique, ferroélectrique, anti ferroélectrique, para électrique, ferromagnétique ou paramagnétique propriétés [5, 6]

La simplicité de leur structure cristalline, chimique composition, et la synthèse de ces composés sous forme monocristalline ou poly cristalline. Il est facile de modifier la structure et donc les propriétés des pérovskites. Même un léger changement de leur structure cristalline et de leur composition chimique idéale peuvent entraîner l'apparition de nouvelles propriétés, La famille des oxydes de pérovskite a été étudiée de manière approfondie en raison des diverses propriétés présentées par un matériau lorsqu'un nombre considérable d'atomes différents produit l'arrangement atomique typique associé à cette structure cristalline. Gustav Rose a découvert le minéral **CaTiO<sub>3</sub>** en 1839 dans les montagnes de l'Oural en Russie et le minéral a été nommé par le minéralogiste russe Lev Aleksevich Perovski [7].

Il existe de nombreux types de pérovskites, nous mentionnerons spécifiquement:

- **Pérovskite sodalite** : reconnue sous forme de cristaux clairs de sodalite très brillant et avec de grands cristaux, retrouvée dans Udersdorf, Rhénanie-Palatinat en Allemagne (**Figure I. 1.a**). [8]
- **Pérovskite clinochlore** : de forme carrée, c'est une pérovskite opaque sur clinochlore vert, très brillant et avec de grands cristaux, retrouvée dans les Ilmen montagnes, Tcheliabinsk, Oural, Russie (**Figure I. 1.b**).[9]

- **Dysanalyte** : C'est une variété niobifère de pérovskite (**Figure I. 1.c**) décrite initialement à partir d'échantillon de la carrière de Badloch, Mont-Orberg, Kaiserstuhl, Baden- Württemberg l'un des états composant l'Allemagne. [10]
- **Knopite** : Variété de pérovskite riche en cérium, de formule idéale (Ca, Ce, Na) (Ti, Fe)<sub>3</sub>. Elle est décrite à partir d'échantillons de Långörsholmen, Alnön, Commune de Sundsvall, Medelpad, Suède et dédiée au chimiste allemand Wilhelm Knop (1817-1891) (**Figure I. 1.d**).[11]



**Figure I. 1** :Pérovskites à l'état naturel : (a) sodalite;[12] (b) clinocllore [13] ; (c) Dysanalyte [14] et (d) Knopite.[15] .

Parmi ces céramique, on peut cites :

- les pérovskites **CaTiO<sub>3</sub>** .[16]
- les tausonite ou titanate de strontium **SrTiO<sub>3</sub>** .[17]
- les phases Zirconolites **CaZrTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>**,..[2]

Les Hollandites **BaAl<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub>**.....[18]

## I.2.CLASSIFICATIONS DES MATERIAUX PEROVSKITES

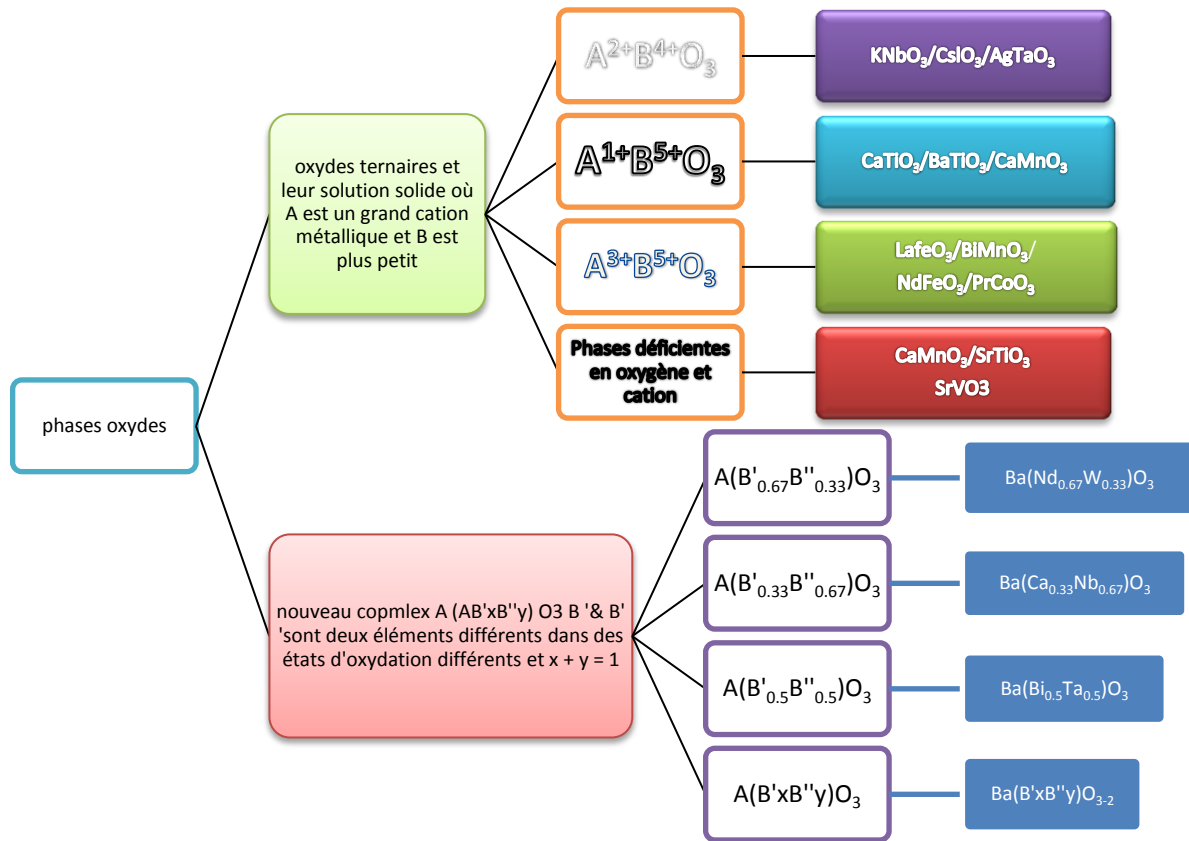
Une classification des structures de type pérovskite sur la base des rayons des ions métalliques constitutifs a été tentée par plusieurs chercheurs [19] En raison de la flexibilité de la structure cristalline de la pérovskite  $ABO_3$ , en plus de sa capacité à accueillir une large gamme de cations avec différents états d'oxydation.

L'opportunité de plusieurs substitutions à la position des cations est la principale caractéristique des pérovskites [20] qui conduisent à l'apparition de grands groupes de composés avec des cations dissemblables en position **B** ( $AB_xB_{1-x}O_3$ ); avec différents cations en position **A** ( $A_xA_{1-x}BO_3$ ); et avec substitution dans les deux positions cationiques ( $A_xA_{1-x}B_xB_{1-x}O_3$ ).

Les valences des cations **A** et **B** sont généralement proches de  $2^+$  et  $4^+$ ; respectivement, mais dans certains cas, leurs valences seront  $3^+$  pour les deux éléments uniquement si le cation  $B^{3+}$  a une coordination six. Les phases d'oxyde ont été principalement divisées en deux types [21] et la classification détaillée est présentée dans l'organigramme de la **Figure I. 2**

1. Oxyde ternaire de type  $ABO_3$  et leurs solutions solides qui, sur la base des états d'oxydation, peuvent être classés en  $A^{1+}B^{5+}O_3$ ,  $A^{2+}B^{4+}O_3$ ,  $A^{3+}B^{3+}O_3$  et espèces déficientes en oxygène et cation [21]

2. Les nouveaux composés de type complexe  $(AB'_xB''y)O_3$  où **B'** et **B''** sont deux éléments différents dans des états d'oxydation différents et  $x + y = 1$ .



**Figure I. 2 :** Classification of perovskite structure flowchart.

Le flambage des couches de  $(AO_3)^{4-}$  évolue dans les structures pérovskites en raison de la distorsion ou du déplacement du réseau d'anions oxygène causé par la variation de valence à la position du cation **A** [22] Ce flambement conduit à une distorsion des octaèdres avec des cations **B** aux centres, dans ce cas le cation **B** doit avoir la flexibilité de tolérer cet effet [23] Pour remplir la position du cation **B**, les éléments de métal de transition sont les candidats les plus appropriés en raison de sa multi valence ou des configurations spéciales

D'électrons **3d** et **4d**.

C'est la raison pour laquelle les oxydes de métaux de transition ont des structures de type pérovskite et ils ont généralement des propriétés physiques extraordinaires [24] Les composés de type complexe pérovskite,  $A(Bx'By'')O_3$ , peuvent être divisés en quatre sous-groupes [25]

- (a). Composés à phases déficientes en oxygène,  $A(Bx'By'')O_{3-z}$ .
- (b). D'autres qui contiennent des quantités égales des deux éléments B uniquement  $A(B'_{0,5}B''_{0,5})O_3$ .
- (c). Celles qui contiennent l'élément d'état de valence supérieur ont une valeur deux fois supérieure à celle de l'élément d'état de valence inférieur,  $A(B'_{0,33}B''_{0,67})O_3$ ,
- (d). Ceux qui contiennent l'élément d'état de valence le plus élevé en deux fois plus que l'élément d'état de valence inférieur,  $A(B'_{0,67}B''_{0,33})O_3$ .

### I.3. Propriétés

Les matériaux de pérovskite présentent de nombreuses propriétés intéressantes en raison de leur nature chimique caractéristique telles que; leur non stoechiométrie des anions et / ou cations, la structure électronique du mélange de valence, la distorsion de la configuration cationique et la valence mixte [26] La possibilité de la pérovskite de synthétiser des composants multiples par substitution partielle de cations dans les positions **A** et **B** donne lieu à divers types de complexes avec des propriétés particulières telles que; Propriétés diélectriques, propriétés optiques, ferroélectricité, supraconductivité, piézoélectricité, multiferroïcité [26]

#### I.3.1. Propriétés diélectriques

Les matériaux diélectriques sont les matériaux dans lesquels les champs électrostatiques peuvent persévérer pendant une longue période [27]. Il a montré une grande résistance au canal de courant électrique en dessous de l'action de la tension de courant continu appliquée et divergent fortement dans leurs propriétés électriques simples des matériaux conducteurs. Des couches de ces substances sont généralement insérées dans des condensateurs pour améliorer leurs performances, et le terme diélectrique fait référence à cette application [28]

Une grande permittivité diélectrique ou des matériaux ferroélectriques sont d'une importance considérable en tant qu'électro céramique pour l'industrie de l'ingénierie et de l'électronique. La ferroélectricité est généralement décrite par un modèle en mode doux [29]. Plusieurs voies ont été suivies pour expliquer les propriétés diélectriques et mécaniques à partir de la structure simple **BaTiO<sub>3</sub>** par le système de solution solide **Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>** à d'autres familles distinctes de matériaux. Ces voies se soucient de la flexibilité de la manipulation chimique et de la soumission des pérovskites [30].

Le relaxor ferroélectrique est l'une des voies, qui montre certains effets en raison de la lenteur des processus de réduction pour les températures au-dessus d'une transition vitreuse [28] tels que; de grandes constantes diélectriques, une dispersion de fréquence marquée et une différence de constante diélectrique [31].

Des exemples généraux de ferroélectriques relaxants sont le titanate de zirconate de plomb et de lanthane (**PZT**) et le niobate de plomb et de magnésium (**PMN**). La ferroélectrique peut être considérée comme des cristaux ferroélectriques [32] et sa constante diélectrique élevée et sa faible perte diélectrique font des pérovskites l'un des meilleurs candidats pour les applications de dispositifs hyperfréquences accordables et la mémoire dynamique à accès aléatoire (**DRAM**) [33].

### I.3.2. Propriétés optiques

Les pérovskites ont fourni une classe très spéciale de matériaux avec d'excellentes propriétés optiques et de photoluminescence. L'étude des propriétés optiques des cristaux à domaine unique de **BaTiO<sub>3</sub>** à différentes températures [34] a montré que l'indice de réfraction du cristal était presque constant (2,4 de 20° à 90°C et atteignait 2,46 à 120°C) [35]. On a constaté que le monocristal de **BaTiO<sub>3</sub>**, de 0,25 mm d'épaisseur, transmettait de 0,5 μ à 6 μ. Le coefficient optique des monocristaux de titanate de strontium a été obtenu de 0,20 μ à 17 μ de longueur d'onde [36].

La densité optique du **CaTiO<sub>3</sub>** a montré des caractéristiques d'absorption assez similaires à celles des cristaux de **SrTiO<sub>3</sub>** à l'exception du fait que les absorptions sont décalées vers des longueurs d'onde plus courtes [37]. Ces deux composés ont été considérés pour les fenêtres



infrarouges à haute température. Le  $\text{SrTiO}_3$  est considéré comme un excellent matériau à utiliser avec des détecteurs infrarouges à immersion optique [38]

Certains coefficients électro-optiques de pérovskites sont presque constants avec la température [39]. Le niobate de tantalate de potassium (**KTN**) est l'un des oxydes de pérovskite qui a un grand effet électro-optique à température ambiante et un scanner à faisceau optique rapide grand angle, ce type est donc non seulement utile pour les communications optiques, mais également pour divers autres produits qui utilisent faisceaux optiques, tels que l'application laser.

L'utilisation de matériaux hôtes laser pérovskite est une très bonne affaire. Les propriétés luminescentes de tous les ions de terre rares dans les oxydes de type pérovskite sont très stables et peuvent fonctionner dans divers environnements [40] en plus d'être le meilleur candidat dans les dispositifs et les émissions de panneaux d'affichage à plasma de terrain (**PDP**). affichage (**FED**) parce qu'ils sont convenablement conducteurs pour libérer les charges électriques stockées sur les surfaces des particules de phosphore [41]. Les phosphores des oxydes de type pérovskite dopés aux ions de terres rares [42] pourraient être largement utilisés dans les écrans, les luminophores à rayons **X**.

### I.3.3.Ferroélectricité

La ferroélectricité est le phénomène qui se produit lorsqu'un champ électrique externe est appliqué à certains matériaux conduisant à une polarisation électrique spontanée [43][44]. La découverte de la ferroélectricité dans les matériaux à base de pérovskite et d'autres titanate de baryum ( $\text{BaTiO}_3$ ) a ouvert une nouvelle application différente pour les matériaux ferroélectriques, ce qui a suscité un intérêt significatif pour d'autres types de ferroélectriques [45]

Les matériaux ferroélectriques ont une constante diélectrique deux fois plus grande que ceux du diélectrique ordinaire. Le  $\text{BaTiO}_3$  est un matériau ferroélectrique bien connu à constante diélectrique relative, son cristal à température ambiante ne présente aucune polarisation nette, en l'absence de champ externe, même si les dipôles des cellules unitaires adjacentes sont alignés [46]

La propriété ferroélectrique est utilisée à plusieurs fins telles que; dans les appareils d'imagerie à ultrasons, les capteurs d'incendie, les caméras infrarouges, les capteurs de vibrations, les condensateurs accordables, les dispositifs de mémoire, les cartes **RAM** et **RFID**, les dispositifs d'entrée dans l'imagerie par ultrasons, et a. fabriquer des capteurs, des condensateurs, des dispositifs de mémoire, etc. [47]

### I.3.3.Supraconductivité

Certains matériaux une fois refroidis sous une température sérieuse spécifique ont présenté une résistance électrique nulle et une expulsion des champs de flux magnétique, ce phénomène appelé supraconductivité [48]

Le type de structure de pérovskites oxyde fournit un excellent cadre structurel en raison de l'existence de la supraconductivité. Les pérovskites contenant du Cu agissent comme des supraconducteurs à haute température. Le premier exemple signalé de pérovskites supraconductrices est la pérovskite de **La-Ba-Cu-O** et il y en a beaucoup d'autres [49] Les oxydes de pérovskite ont maintenant éclipsé l'utilisation de composés intermétalliques comme source de nombreux matériaux supraconducteurs tels que; bronzes au césium tungstène et sodium, potassium, rubidium [50]

Groupe de type **2** Les céramiques à oxyde de métal «pérovskites» supraconductrices sont des composés qui ont un rapport spécifique de **2** atomes de métal pour **3** atomes d'oxygène [51] Ce type de supraconducteurs est composé d'alliages et de composés métalliques (à l'exception du niobium, du vanadium et du technétium), ils atteignent récemment une température de transition plus élevée que les supraconducteurs de type **1** [52]

### I.3.4. Piézo-électricité

Certains matériaux ont la capacité de produire une charge électrique en réaction à une contrainte mécanique appliquée est connue sous le nom de piézoélectricité [53] Par conséquent, si des cristaux définis étaient soumis à une contrainte mécanique, ils se polariseraient à un degré proportionnel à la contrainte appliquée [54] D'un autre côté, ils ont en partie changé lorsqu'ils ont été exposés à un champ électrique connu sous le nom d'effet piézoélectrique inverse [55]

Il y a une différence entre les matériaux piézoélectriques et ferroélectriques, dans les matériaux incendies, cela nécessite une impulsion externe tandis que dans le second il y a un alignement spontané des dipôles électriques par leur interaction mutuelle. Par conséquent, tous les piézoélectriques ne sont pas ferroélectriques mais tous les ferroélectriques sont piézoélectriques.

Certains matériaux piézoélectriques synthétiques sont les céramiques piézoélectriques à structure cristalline pérovskite [56] ayant une formule générale  $A^{2+} B^{4+} O_{2-3}$ . Il existe également des matériaux piézoélectriques naturels; quartz, sucre de canne, collagène, topaze, sel de rochelle, tendon, etc.

**Matériaux pérovskites** La propriété de piézoélectricité a de nombreuses applications scientifiques précieuses [57] telles que; Allume-cigare, Capteurs, Microphones, Haute tension et source d'alimentation, Capteurs, Capteur de pression, Capteur de force, Jauge de contrainte, Actionneurs, Moteurs piézoélectriques, Moteurs piézoélectriques, Nano-positionnement en **AFM, STM**, Modulateurs acousto-optiques, Haut-parleur, Vannes, Récupération d'énergie, multiplicateur de tension alternative [58].

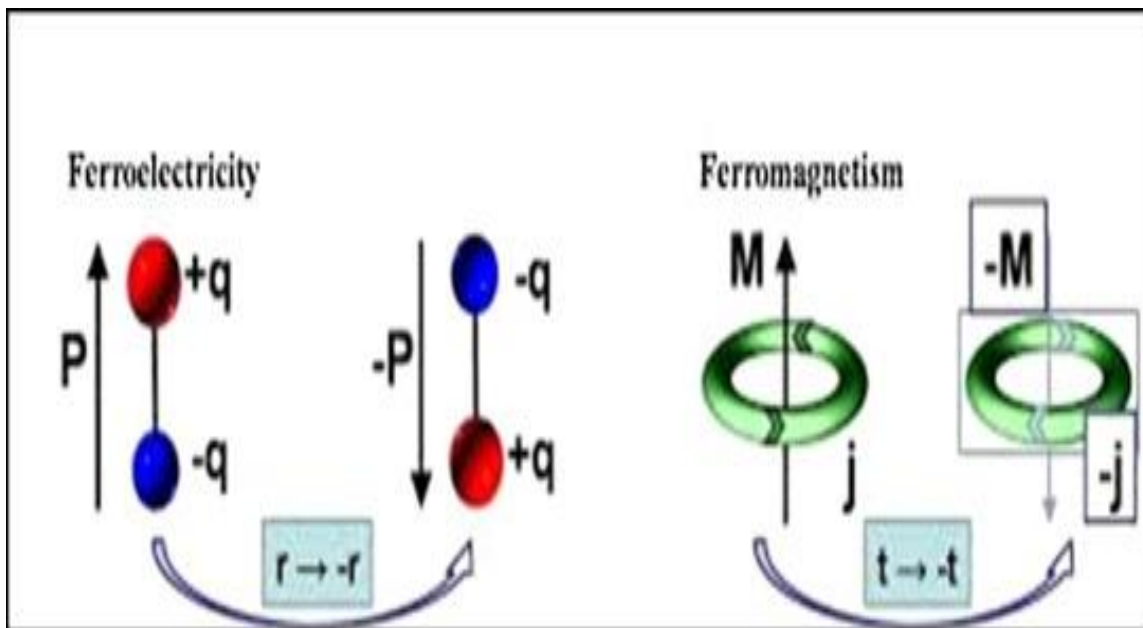
### I.3.5. Multiferroïcité

Les multiferroïques comprennent une classe spéciale de matériaux présentant un ordre ferroélectrique, ferromagnétique et Ferro élastique concomitant. La spécialité de ces matériaux est localisée dans leur capacité à utiliser simultanément leurs états d'aimantation et

de polarisation, un potentiel qui en fait d'excellents candidats pour les dispositifs de mémoire et les capteurs [59] [60]

De nombreux multiferroïques sont des oxydes de métaux de transition à structure cristalline de pérovskite et comprennent du manganite de terres rares et des ferrites [61] Ces matériaux présentent une polyvalence même à température ambiante [62] La ferrite de bismuth, une pérovskite à distorsion rhomboédrique (composés à propriété multiferroïques) possède à la fois un ordre antiferromagnétique et ferroélectrique pour une large gamme de températures qui est largement supérieure à la température ambiante [63] .

La plupart des matériaux ferromagnétiques sont généralement des métaux et ils doivent être un isolant car l'absence d'isolateurs limite l'apparition simultanée d'ordonnances ferromagnétiques et ferroélectriques [64] L'exigence importante pour la ferroélectricité est une distorsion structurelle de la phase de symétrie élevée qui supprime le centre d'inversion et permet une polarisation électrique **Figure(I.3)** [65] On a découvert que même en l'absence de toute distorsion structurelle, l'ordre de spin magnétique peut produire de la ferroélectricité.



**Figure I. 3 :** Conditions requises pour la ferroélectricité (polarisation) et le ferromagnétisme (mouvement de spin d'électrons non appariés).

Les multiferroïques ont une grande importance potentielle technologique en raison de la cooccurrences de l'ordre magnétique et du joint de polarisation ferroélectrique dans un matériau monophasé [66] Les matériaux multiferroïques ouvrent des opportunités prometteuses pour les dispositifs de spintronique et la conception de nouvelles

microélectroniques [67]. On a découvert que même en l'absence de toute distorsion structurale, l'ordre de spin magnétique peut produire de la ferroélectricité.

La polyvalence, une cooccurrence de moments naturels ferroélectriques et ferromagnétiques, est un phénomène rare en raison du petit nombre de groupes de points magnétiques asymétriques qui permettent une polarisation non planifiée. [68]

### I.4. Les matériaux pérovskites :

#### I.4.1. La structure pérovskite ABX<sub>3</sub> :

Les structures pérovskite ou pérovskite sont utilisées de manière interchangeable. Ce nom est donné à tout ce qui a la forme générique **ABX<sub>3</sub>** et la même structure cristallographique. La vraie pérovskite est formée à partir d'oxygène, de titane et de calcium, sous la forme **CaTiO<sub>3</sub>** [69] [70]. Il faisait également référence à une sorte d'oxydes céramiques ayant la formule **ABX**. Ces composés sont classés dans les pérovskites à halogénure de métal alcalin, les pérovskites à oxyde inorganique et les pérovskites à halogénure de métal organique [71]

Les matériaux de pérovskite ont une structure commune appelée **ABX<sub>3</sub>**, où «**A**» et «**B**» sont des cations ont des tailles différentes et «**X**» est un anion qui se lie aux deux. Les atomes «**A**» sont plus gros que les atomes «**B**» [72] Les emplacements **A** et **B** peuvent être remplacés par n'importe quel métal ou semi-métal du tableau périodique. Dans tous les cas, l'anion est l'oxygène, et peut être n'importe quel autre à cette position [71]

Cette structure idéale correspond à la formule **ABX<sub>3</sub>** formée 3 types d'atomes **A**, **B** et **X**, parmi lesquels: [73]

- **A** : est typiquement un alcalino-terreux ou cation de terre rare ; ou des (ex : **Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K**,) avec douze anions d'oxygène comme proches voisins (coordinance égal à 12).
- **B** : typiquement un cation de métal de transition ; (ex : **Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...**), de valence plus grande entourée par six anions d'oxygène comme proches voisins (coordinance 6).



### I.4.2. La structure pérovskite ABO<sub>3</sub> :

Le matériau oxyde de type pérovskite ABO<sub>3</sub> [74] suscitant de plus en plus d'intérêt pendant de nombreuses années, car il est facile de modifier les propriétés des cations **A** et **B** existants dans la structure (au besoin). Les modifications apportées à ces éléments entraîneront des changements dans les propriétés inhérentes des matériaux, entraînant de nouvelles propriétés selon la relation physique entre les propriétés chimiques et électroniques des atomes **A** et **B**. Actuellement, différents attributs peuvent être discutés, par exemple, nous avons trouvé :

#### I.4.2.1. La structure pérovskite idéale :

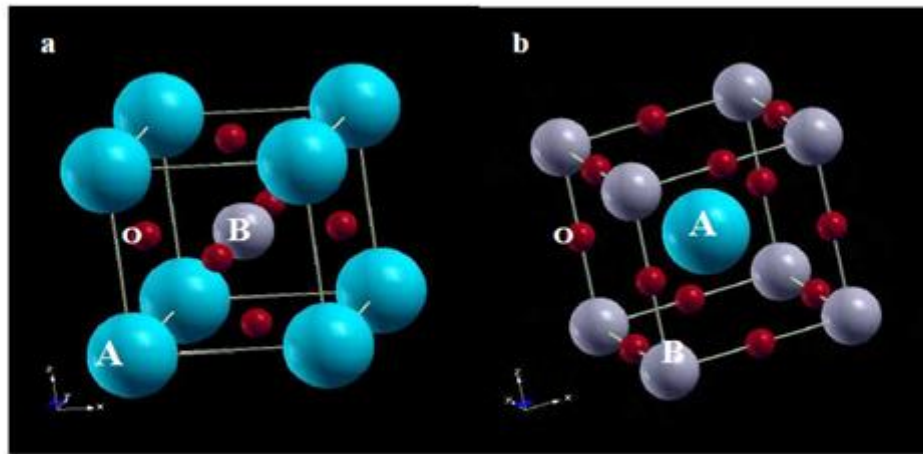
La structure pérovskite idéale est une structure cubique, de formule chimique ABO<sub>3</sub> : La formule générale ABO<sub>3</sub> où, peut être expliquée par ; **A** et **B** sont des cations de tailles différentes et **O** est l'anion [75]. L'atome **B** a un numéro de coordination 6 fois et l'atome **A** a un numéro de coordination 12 fois, le cation du site **A** est légèrement plus grand que le cation **B**. L'atome **B** se trouve à la position du coin du cube et **A** est au centre du corps tandis que les atomes d'oxygène sont à des positions centrées sur la face. La représentation structurale de la pérovskite peut être faite en plaçant l'origine sur l'un des deux cations **A** ou **B**, cela correspond principalement à Miller et l'amour [76]. L'atome **A** est situé au milieu des huit octaèdres d'oxygène, connu sous le nom de cavité octaédrique cubique, avec douze oxygène comme premier voisin, l'atome **B** en tant que premier voisin, six oxygènes forment un octaèdre autour de lui, nous l'appelons un octaèdre Cavité octaédrique BO<sub>6</sub>. Statistiquement, lorsque les centres de charges positives coïncident, avec un centre chargé négativement, c'est-à-dire le centre d'un octaèdre, le matériau est Piézoélectrique (**PE**).

La première forme de la représentation de Miller et Love (**Figure I. 5(a)**) a comme origine de la maille et positions de Wyckoff suivantes :

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

La deuxième forme de cette représentation (**Figure I. 5(b)**), a comme origine de la maille et positions de Wyckoff suivantes :

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



**Figure I. 5 :** Représentations de la structure pérovskite cubique ABO<sub>3</sub>

### I.4.2.2. Conditions de stabilité d'une structure pérovskite :

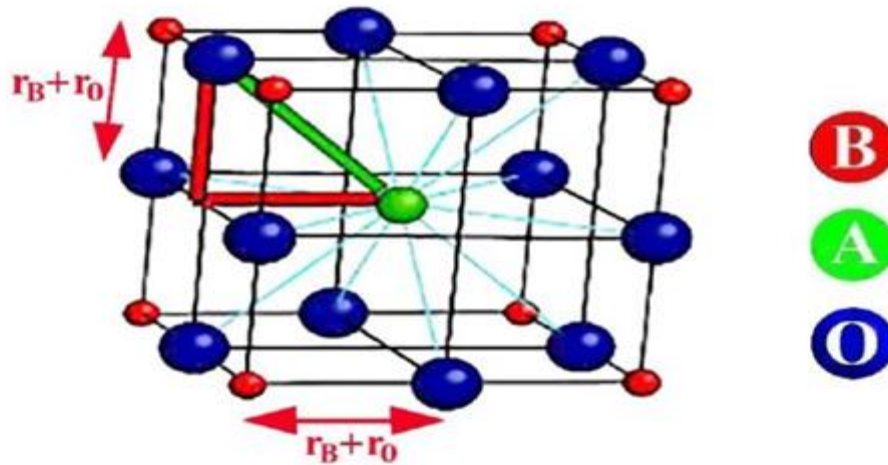
La stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement de deux facteurs : facteur de tolérance  $t$  et l'ionicité des liaisons anions-cations.

### I.4.2.3. Facteur de tolérance :

Le facteur de tolérance de Goldschmidt ( $t$ ) [77] donne une idée de la stabilité de la structure pérovskite en fonction des rayons ioniques. Concernant les ions en tant que sphères rigides, pour les triangles rectangles isocèles, dans une structure pérovskite idéale, la longueur du bord de la grille peut être liée aux rayons ioniques des atomes **B** et **O** (marqués par des



lignes épaisses sur la figure) longueur du côté  $r_B+r_O$  et longueur de l'hypoténuse  $r_A+r_O$  (comme illustré à la **Figure I.6**).



**Figure I. 6 :** maille de la pérovskite simple ABO<sub>3</sub>

On peut alors écrire :

$$2(r_B + r_O)^2 = (r_A + r_O)^2 \quad (\text{I-1})$$

Soit :

$$t = \frac{(r_A + r_O/F)}{\sqrt{2}(r_B + r_O/F)} \text{ OU } t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2}d_{B-O}} \quad (\text{I-2})$$

Pour Selon cette norme, on observe que le  $t$  de la structure cubique est très proche de **1**, qui est la limite La stabilité (plus ou moins déformée) de la phase pérovskite est déterminée par **0,75** et **1,06** [78, 79] Par conséquent, chaque déformation de la structure cubique signifie un écart de  $t$  Par rapport à sa valeur idéale. Selon la valeur du facteur de tolérance, on peut Distinguer plusieurs situations, comme indiqué dans le **Tableaux I.1:**[80]

**Tableaux I.1** : Evolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.

	$0.75 < t < 1.06$			
	Pérovskite			$t > 1.06$
$t < 0.75$	$0.75 < t < 0.95$	$0.96 < t < 0.99$	$0.99 < t < 1.06$	
Ilménite	Distorsion Orthorhombique (LnMnO3)	Distorsion Rhomboédrique (KNbTiO3)	Cubique (BaZrO3)	Hexagonal (BaTiO3)

#### I.4.2.4.L'ionicité des liaisons anions-cations

Le deuxième paramètre qui définit le critère de stabilité est l'ionicité de la liaison anion-cation. Les caractéristiques ioniques de la structure pérovskite **ABX3** sont quantifiées par la différence d'électronégativité selon l'échelle de Pauling [81], qui est donnée par la formule suivante:

$$\Delta E = \frac{\chi_{(A-X)} + \chi_{(B-X)}}{2} \quad \text{(I-3)}$$

Parmi eux,  $\chi_{(A-X)}$  et  $\chi_{(B-X)}$  sont la différence d'électronégativité entre **A**, **B** et l'oxygène ou l'halogène associé, respectivement. Lorsque les liaisons impliquées ont de fortes propriétés ioniques, la structure pérovskite est plus stable. Par conséquent, la stabilité des pérovskites covalentes à base de plomb est inférieure à celle des pérovskites ioniques, telles que **BaTiO3** et **SrTiO3** [82]

#### I.4.2.5.Rapport VA/VB :

On peut également citer le rapport **VA/VB** qui est défini par le rapport du volume du polyèdre du cation **A** (**VA**) à celui du cation **B** (**VB**) est exactement de **5** [83]. Ce rapport est

une grandeur utile qui permet de caractériser le degré de distorsion de la structure pérovskite. Plus il est petit, plus la distorsion de structure est grande.

### I.5.Applications

Les oxydes de type pérovskite ont de larges applications en raison de sa structure stable, de son grand nombre de composés, de sa variété de propriétés [84] Les oxydes de type pérovskite inorganique sont un nanomatériau attractif pour des applications variées en raison de son grand nombre de composés, de sa structure très stable, de sa variété de propriétés et de plusieurs applications pratiques. Certains de ces nanomatériaux composés sont largement appliqués dans la catalyse de nombreux domaines engendrant des produits chimiques. L'activité de ces oxydes en tant que catalyseur est meilleure que celle de tous les autres métaux de transition et oxydes de métaux précieux.

En fonction des oxydes de pérovskite, une variété distincte de propriétés, ils sont devenus utiles pour diverses applications telles que; Condensateurs à couche mince, mémoires non volatiles, cellules photo-électrochimiques, applications d'enregistrement, têtes de lecture dans les disques durs, appareils de spintronique, applications laser, pour protéger les fenêtres des radiations infrarouges à haute température, applications de chauffage à haute température, revêtements de barrière thermique, filtres de fréquence pour les communications sans fil, les mémoires non volatiles, les capteurs, les actionneurs et les transducteurs, l'administration de médicaments, les catalyseurs dans l'industrie chimique moderne, l'imagerie ultrasonique, les appareils à ultrasons et sous-marins [85]

### **I.5.1. Application technologique des matériaux pérovskites**

Aujourd'hui Les pérovskites désignent plusieurs rôles important dans la technologie de l'industrie. [86] Surtout un groupe de matériaux à structure cristalline de formule **ABX<sub>3</sub>**.

les condensateurs [87]

les appareils à micro-ondes [88]

les piles à combustibles [89]

La pérovskite est largement utilisée dans l'électronique moderne En raison de sa constante diélectrique élevée, son coefficient électrique haute tension [90, 91], leur ferroélectricité [92, 93] leur semi-conductivité [94] leur activité Catalyse [95] et sa thermoélectricité [96]

**I.5.2.Principales application des matériaux des pérovskites:**

**Tableaux I.2** :principe application des matériaux pérovskite

Propriétés	Application	Composés	Références
Propriété Optique	Modulateur électro-optique , laser haute , commutateur, générateur d'impulsion	<b>(Pb,La)(Zr,Ti)O<sub>3</sub>, YAlO<sub>3</sub>,LiNbO<sub>3</sub>, KNbO<sub>3</sub></b>	[97-102]
Ferroélectrique / Piézoélectrique	Transducteur piézo-électrique, P.T.C.thermistance Conditionneur électrostrictif	<b>BaTiO<sub>3</sub> Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Pb(Mg,Nb)O<sub>3</sub></b>	[103, 104]
Propriété Magnétique	Mémoire à bulles magnétique, Ferromagnétique	<b>GdFeO<sub>3</sub>,LaMnO<sub>3</sub></b>	[105, 106]
Propriété Electrique	Condensateur multicouche, Résonateur diélectrique, résistance à film mince	<b>BaTiO<sub>3</sub>,BaZrO<sub>3</sub></b>	[107]
Conduction Ionique	Electrolyte solide	<b>(La,Sr)(Ga,Mg)O<sub>3</sub></b>	[108]
Conduction Protonique	SOFC électrolyte ,capteur d'hydrogéné	<b>BaCeO<sub>3</sub>,SrCeO<sub>3</sub>, SrZrO<sub>3</sub>, (La,Sr)MnO<sub>3</sub>-/sigma</b>	[109, 110]
Conduction mixte	SOFC électrodes	<b>BaPrO<sub>3</sub>,LaCoO<sub>3</sub></b>	[111- 113]
Supraconduction	Supraconducteur	<b>Ba(Pb,Bi)O<sub>3</sub></b>	[114- 116]
Propriété catalytique	Analyse et en photo catalyse	<b>LaFeO<sub>3</sub>,La(Ce,Co)O<sub>3</sub></b>	[117- 119]

## Partie II Généralité De La SrTiO<sub>3</sub>

### I.6.Histoire

Il existe plusieurs désignations de titanate de strontium Tausonite **SrTiO<sub>3</sub>** (Ioparite-macedonite group **4.CC.35**) [120] Le titanate de strontium synthétique, **SrTiO<sub>3</sub>**, est largement connu comme une pierre précieuse, simulant le diamant [121] [122] Les monocristaux de celui-ci ont été obtenus pour la première fois en **1953** par Merker [123] et, grâce à ses propriétés optiques et autres propriétés physiques, ont développé une application non seulement dans la bijouterie, mais également dans divers domaines des techniques contemporaines. Les titanates de strontium synthétiques ont été bien étudiés, diverses méthodes de croissance ont été trouvées. Un grand nombre de publications a paru . Titanate de strontium n'avait pas été trouvé auparavant dans la nature. Il a été trouvé par les auteurs en **1980** dans roches alcalines du massif syénitique de Murunskiy. En **1982**, son analogie avec le synthétique **SrTiO<sub>3</sub>** a été établi par rayons **X** et chimie Analyse. Le titanate de strontium naturel reçoit le nom tausonite en l'honneur du bien connu Géochimiste soviétique, académicien L. V. Tauson. Notez que dans les roches alcalines du Murunskiy massif, Ganzeyev et Bykova ont décrit un minéral cubique contenant (mole%) **39 SrTiO<sub>3</sub>**, **32 CaTiO<sub>3</sub>** et **29 (Na, RE) TiO<sub>3</sub>**, l'appelant une variété strontienne de pérovskite.[122] , Le nom Tausonite est pour commémorer le géochimiste russe Lev Vladimirovich Tauson (**1917-1989**)[124]. De plus, les caractéristiques de zonage et de résorption ont été déterminées pour les cristaux de tausonite du complexe de Little Murun [125] La tausonite a également été décrite à Sarambi et Chiriguelo, Paraguay, et à Salitre I (Brésil), comme minéral accessoire dans les digues rhéomorphes de sanidine-aegirine-néphéline[126] .



**Figure I. 7:** de tausonite (titanate de strontium ) [15]



**Figure I. 8 :** tausonite (titanate de strontium ) [133]



## I.7.Définition

Le titanate de strontium est un oxyde de strontium et de titane de formule chimique **SrTiO<sub>3</sub>**. le cas pour le titanate de strontium (**SrTiO<sub>3</sub>**), un oxyde isolant synthétique très utilisé en recherche fondamentale et appliquée sur les matériaux pour électronique du futur et la conversion et le stockage de l'énergie. Il utilisera les différentes propriétés physiques de ces matériaux (supraconductivité, magnétisme, pyroélectricité, piézoélectricité, capacité catalytique, etc.) pour intégrer une variété de fonctions différentes dans le même dispositif microélectronique.[127]

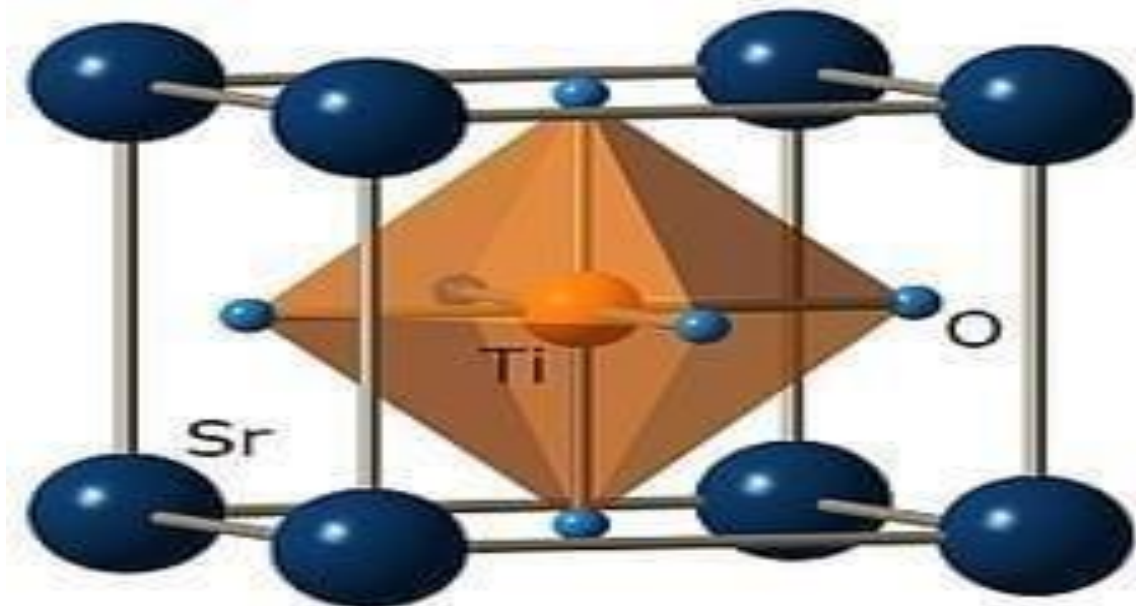
Parmi les oxydes de type pérovskite, le titanate de strontium (**SrTiO<sub>3</sub>**) est l'un des **54** matériaux les plus attractifs en microélectronique en raison de sa capacité de stockage de charge élevée, de ses bonnes propriétés d'isolation, de sa stabilité chimique et de son excellente transparence optique dans le visible [128] [129] Avec des propriétés favorables, le **SrTiO<sub>3</sub>** est également un semi-conducteur à large gap avec une énergie de bande interdite intermédiaire de **3,2 eV** et un isolant avec une constante diélectrique élevée, ce qui le rend également Un matériau oxyde attractif pour la production de nouveaux matériaux pour les dispositifs car il présente des propriétés multifonctionnelles qui vont au-delà de celles des semi-conducteurs conventionnels [130] De plus, **SrTiO<sub>3</sub>** a une combinaison de liaisons mixtes ion-covalentes, ce qui en fait un matériau électronique modèle [131], et la conductivité électrique du **SrTiO<sub>3</sub>** peut différer considérablement de isolant du métal [132]



## I.8. Structure de SrTiO<sub>3</sub> :

Le titanate de strontium fait partie de la famille des pérovskites de type **ABO<sub>3</sub>**, où les cations peuvent occuper les sites **A** et **B**. La structure pérovskite idéale **ABO<sub>3</sub>** est de symétrie cubique (groupe d'espace **Pm3m**). Il cristallise dans une maille cubique avec un paramètre de maille **a = 3.905Å** et possède une structure pérovskite idéale (cubique) et la représentation de Miller et Love a comme origine de la maille et positions de Wyckoff suivantes :

- L'atome **Sr** en **0.0, 0.0, 0.0 (1a)**, sommets des cubes.
- L'atome **Ti** en **0.5, 0.5, 0.5 (1b)**, centres des cubes.
- L'atome **O** en **0.5, 0.5, 0.0 (3c)**, centre des faces des cubes.



**Figure I. 9** : structure SrTiO<sub>3</sub> [135]

**I.9.1. Propriétés générales de « Sr » et « Ti » et « O<sub>3</sub> » :**

**Tableaux I.3: Propriétés générales de Sr et Ti et O<sub>3</sub> [136]**

Généralités	Sr	O	Ti
Description	Métal blanc argenté	O <sub>2</sub> est un gaz incolore et inodore	Métal argenté, brillant et dur
Usage	Utilisé dans les verres spéciaux pour téléviseurs et moniteurs, les feux d'artifice et les fusées de détresse pour donner une teinte rouge.	Utilisé dans la fabrication des aciers, le découpage des métaux, l'industrie chimique.	Le TiO <sub>2</sub> blanc est utilisé en peinture, le métal est utilisé dans les usines chimiques, les alliages légers, les prothèses de la hanche...
Découverte	19e siècle	18e siècle	18e siècle
Découvreur(s)	Humphry Davy	Carl Wilhelm Scheele Joseph Priestley	Martin Heinrich Klaproth William Gregor
Structure cristalline principale	cubique faces centrées	cubique	hexagonal
Étymologie du nom	De l'anglais Strontian, Écosse, minéral strontionite	Du grec oxys, acide et genes générateur	Du latin titans, dieux géants
Réglementation (SGH)	SGH02 Inflammable	SGH03 Comburant SGH04 Gaz sous pression	SGH02 Inflammable
État chimique	solide	gazeux	solide
Stabilité	3 ou + isotopes stable ou quasi-stable	3 ou + isotopes stable ou quasi-stable	3 ou + isotopes stable ou quasi-stable
Couches électroniques	2, 8, 18, 8, 2	2, 6	2, 8, 10, 2
Famille	Métaux alcalino-terreux	Non métaux	Métaux de transition
Masse	87.62 g/mol	16 g/mol	47.88 g/mol
Origine	nucléosynthèse explosive	nucléosynthèse stellaire	nucléosynthèse stellaire

**I.9.2. Propriétés chimique de « Sr » et « Ti » et « O<sub>3</sub> » :**

**Tableaux I.4:** Propriétés chimique de « Sr » et « Ti » et « O<sub>3</sub> » [136]

Propriété chimique	Sr	Ti	O
Electronégativité (Pauling)	0.95	1.54	3.44
Electronégativité (Allred)	0.99	1.32	3.5
Etats d'oxydation [Principaux]	[2]	-1,0,2,3,[4]	[-2],-1,0,1,2
Type de charge	cation(s)	cation(s)	anion(s)
Ions simples	Sr <sup>2+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	O <sup>2-</sup>
Rayon atomique (mesuré)	200 pm	140 pm	60 pm
Rayon atomique (calculé)	219 pm	176 pm	48 pm
Rayon covalent	192 pm	136 pm	73 pm
Rayon ionique	118 pm	61 pm	140 pm
	2	4	-2
Rayon de Van der Waals	249 pm	-	152 pm
Rayon métallique	215 pm	147 pm	-
Masse volumique	2540 kg/m <sup>3</sup> (solide 293K)	4540 kg/m <sup>3</sup> (solide 293K)	2000 kg/m <sup>3</sup> (solide 55K)
Volume molaire	34.5 cm <sup>3</sup> /mole (solide 293K)	10.55 cm <sup>3</sup> /mole (solide 293K)	8 cm <sup>3</sup> /mole (solide 55K)

**I.9.3. Propriétés physiques de « Sr » et « Ti » et « O<sub>3</sub> » :**

**Tableaux I.5 :** Propriétés physiques de « Sr » et « Ti » et « O<sub>3</sub> » [136]

Propriétés	Sr	Ti	O
Point de fusion	1042 K	1933 K	54.8 K
	768.9°C	1,659.9°C	-218.4°C
	1,415.9°F	3,019.7°F	-361.0°F
Point d'ébullition	1657 K	3560 K	90.19 K
	1,383.9°C	3,286.9°C	-183.0°C
	2,522.9°F	5,948.3°F	-297.3°F
Enthalpie de fusion (ΔH <sub>f</sub> )	9.16 kJ/mol	20.9 kJ/mol	0.44 kJ/mol
Enthalpie de vaporisation (ΔH <sub>v</sub> )	138.91 kJ/mol	428.9 kJ/mol	6.82 kJ/mol
Capacité thermique	0.3 J/g/K	0.52 J/g/K	0.92 J/g/K
Conductivité thermique	35.3 W/m/K	21.9 W/m/K	0.27 W/m/K
Résistivité électrique	-	-	-

**I.9.4. Propriétés nucléaires de « Sr » et « Ti » et « O<sub>3</sub> » :**

**Tableaux I.6:** Propriétés nucléaires de « Sr » et « Ti » et « O<sub>3</sub> » [136]

Propriétés	Sr	Ti	O
Nombre d'isotopes	28	15	13
Isotopes Stables	4	5	3
Nombre d'isotopes Quasi stables	-	-	-
Isotopes émetteurs β + / p	10	7	4
Isotopes émetteurs β - / n	14	3	6
Isotopes émetteurs α	-	-	-
Isotopes ayant un noyau Fissile	-	-	-

**I.9.5 Propriétés électronique de « Sr » et « Ti » et « O<sub>3</sub> » :**

**Tableaux I.7:** Propriétés électronique de « Sr » et « Ti » et « O<sub>3</sub> » [136]

Propriétés	Sr	Ti	O
Configuration électronique à l'état fondamental	[Kr] 5s <sup>2</sup>	[Ar] 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>
Exception à la règle de Klechkowski	-	-	-
Configuration électronique théorique	[Kr] 5s <sup>2</sup>	[Ar] 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>
Orbitale	5s	3d	2p
Couche	5 O	3 M	2L
Bloc	S	d	p
Affinité électronique (de M à M-)	-146 kJ/mol	7.6 kJ/mol	141 kJ/mol

### I.9.6 Propriétés générales de SrTiO<sub>3</sub> :

**SrTiO<sub>3</sub>** est d'origine naturelle (dans ce cas appelé tausonite). A température et pression ambiantes, il se présente sous forme de cristaux transparents, incolores et translucides, mais lorsqu'il est dopé avec certaines terres rares ou certains métaux de transition, il peut être coloré. Le niobium dopé est un semi-conducteur de type **n**. La couleur de la pérovskite dépend des impuretés qu'elle contient [137]

#### A diamant simulant :



**Figure I. 10:** de tausonite (titanate de strontium)[138]

Sa structure cubique et sa dispersion élevée ont autrefois fait du titanate de strontium synthétique un candidat de choix pour la simulation du diamant. Début ça. **1955**, de grandes quantités de titanate de strontium sont fabriquées dans ce seul but. Le titanate de strontium était alors en concurrence avec le rutile synthétique («titania») et avait l'avantage de ne pas avoir la malheureuse teinte jaune et la forte biréfringence inhérentes à ce dernier matériau. Bien qu'il soit plus doux, il était nettement plus proche du diamant. Finalement, cependant, les deux tomberont en désuétude, étant éclipsés par la création de «meilleurs» simulants: d'abord par le grenat yttrium aluminium (**YAG**) et suivi peu après par le grenat gadolinium gallium (**GGG**); et enfin par l'imitation ultime (à ce jour) en termes de ressemblance de diamant et de rentabilité, la zirconne cubique. [124]

## **I.10.Applications du titanate de strontium (SrTiO<sub>3</sub>)**

Le titanate de strontium (**SrTiO<sub>3</sub>**) dans la structure pérovskite est un matériau très attractif pour une application à la microélectronique en raison de sa capacité de stockage de charge élevée, de ses bonnes propriétés isolantes et de son excellente transparence optique dans la région visible et de sa stabilité chimique. Dans le passé, en raison de la correspondance des paramètres de réseau, le **SrTiO<sub>3</sub>** était largement utilisé comme substrat pour la croissance épitaxiale de films supraconducteurs à haute température.

Voici quelques-unes des principales applications du titanate de strontium (**SrTiO<sub>3</sub>**):

Dans les condensateurs micro-ondes accordables

Écrans plats, affichages à émission de champ

Solitons micro-ondes, thermistances **PTC** et varistances

Thermomètres insensibles aux champs magnétiques

Microscopes à balayage ultra-basse température

Céramiques semi-conductrices

Détecteurs infrarouges lointains pyroélectriques

Applications d'alliages et de catalyseurs.

Le titane de strontium (**SrTiO<sub>3</sub>**) est presque toujours à facettes, car il est principalement utilisé comme diamant simulé. Il est couramment disponible dans toutes les coupes fantaisie calibrées vues sur le marché aujourd'hui. En tant que diamant simulé, la pierre se distingue du diamant par sa plus faible dureté sur l'échelle de Mohs et sa dispersion de la lumière.[139]



## Référence

1. Guinan, R.A.V.K.M.W., *Radiation Effects in SYNROC-D*. Nuclear Technology 1983. 60(2): p. 206-117.
2. G.Blackford, G.R.L.L.S., *Partitioning of uranium and rare earth elements in synroc: effect of impurities, metal additive, and waste loading*. Nuclear Materials 1995. 224(1): p. 31-42.
3. R.Waser, N.S., *Electroceramic materials*. Acta Materialia, 2000. 48(1): p. 151-178.
4. Waser, R., *Modeling of Electroceramics Applications and Prospects*. the European Ceramic Society, 1999. 19: p. 655-664.
5. Scott, J.F., *Applications of Modern Ferroelectrics*. Science, 2007. 315: p. 954.
6. Cohen, R.E., *Origin of ferroelectricity in perovskite oxides* nature publishing group 1992. 358: p. 136-138.
7. Juan Carlos Rendón-Angeles, Z.M.-V., Karla Lorena Montoya-Cisneros, Jorge López Cuevas and Kazumichi Yanagisawa, *chapitre 02 Synthesis of Perovskite Oxides by Hydrothermal Processing – From Thermodynamic Modelling to Practical Processing Approaches*. Perovskite Materials: Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications Edited by Likun Pan and Guang Zhu: p. 29.
8. Grundy, H.e.H.D., *The crystal structures of sodalite-group minerals*. Acta Cryst. B, 1984. 40(1): p. 6-13.
9. <https://www.mindat.org/show.php?id=1070&ld=1>.
10. Knop, Zs. Kr. 1877. 1: p. 284.
11. Holmquist, P.J., *Knopit, ett perowskit närläggande, et nytt mineral från Alnön*. Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar., 1894. 16: p. 73-95.
12. [http://webmineral.com/specimens/picshow.php?id=1079&target=Perovskite#.YLJmFsyg\\_IV](http://webmineral.com/specimens/picshow.php?id=1079&target=Perovskite#.YLJmFsyg_IV).
13. [http://webmineral.com/specimens/picshow.php?id=908&target=Perovskite#.YK\\_V3\\_Sg\\_IU](http://webmineral.com/specimens/picshow.php?id=908&target=Perovskite#.YK_V3_Sg_IU).
14. <https://zh.mindat.org/min-11023.html>.
15. <https://www.pinterest.com/pin/430586414363992521/>.
16. A. E. Ringwood, S.E.K., N. G. Ware, W. Hibberson & A. Major *Immobilisation of high level nuclear reactor wastes in SYNROC*. nature 1979. 278: p. 219-223.

17. Thomas Hiibert ap <sup>‘</sup>, U.B.b., Helga Kleinke <sup>’</sup>, *Amorphous and nanocrystalline SrTiO<sub>3</sub> thin films* Non-Crystalline Solids, 1996. 196: p. 150-154.
18. A. E. Ringwood, S.E.K., N. G. Ware, W. Hibberson & A. Major, *The SYNROC process: A geochemical approach to nuclear waste immobilization* Geochemical 1979. 13: p. 141-165.
19. Igor Kuzmanovski , S.D.-L., Slobotka Aleksovska, *Classification of perovskites with supervised self-organizing maps*. Analytica Chimica Acta, 2007. 595: p. 182-189.
20. Sandra Dimitrovska, S.A.a.I.K., *Prediction of the unit cell edge length of cubic A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>X<sub>6</sub> perovskites by multiple linear regression and artificial neural networks*. Central European Journal of Chemistry 2005. 3(1): p. 198-215.
21. GALASSO, F.S., *Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds*. 1969.
22. Gong, P.F.Q.S.Y.S.J.S.H.Z.Z.N.J., *Perovskite nanocrystals: synthesis, properties and applications*. Science Bulletin, 2017. 62(5): p. 369-380.
23. Huang, H., Polavarapu, L., Sichert, J. A., Susha, A. S., Urban, A. S., & Rogach, A., *Colloidal lead halide perovskite nanocrystals: synthesis, optical properties and applications*. NPG Asia Materials, 2016. 8(11): p. 1-15.
24. Guangda Niu, X.G., Liduo Wang, *Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells*. Materials Chemistry A, 2015. 3(17): p. 8970-8980.
25. D.R. Modeshia, R.I.W., *Solvothermal synthesis of perovskites and pyrochlores: crystallisation of functional oxides under mild condition*. Chemical society Reviews 2010. 39(11): p. 4303-4325.
26. Jong Kuk Kim, S.S.K., Won-JeongKim, *Sol-gel synthesis and properties of multiferroic BiFeO<sub>3</sub>*. Materials Letters, 2005. 59(29-30): p. 4006-4009.
27. Guangda Niu, X.G., Liduo Wang, *Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells*. Materials Chemistry A, 2015. 3(17): p. 8970-8980.
28. Z. Xiao, Z.R., Z. Liu, X. Wei, G. Xu, Y. Liu, X. Li, G. Shen, G. Han, *Single crystal nanofibers of Zr-doped new structured PbTiO<sub>3</sub>: hydrothermal synthesis, characterization and phase transformation*. materials Chemistry 2011. 21(11): p. 3562-3564.
29. Sebastian F. Hoefler, G.T., Thomas Rath, *Progress on lead-free metal halide perovskites for photovoltaic applications: a review*. Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly, 2017. 148(5): p. 795-826.



30. Humaira Safdar Bhatti, S.T.H., Feroz Alam Khan, Shahzad Hussain, *Synthesis and induced multiferroicity of perovskite PbTiO<sub>3</sub>; a review*. Applied Surface Science, 2016. 367(30): p. 291-306.
31. Jae-Sun Kim, S.-G.Y., *High dielectric constant (Ba<sub>0.65</sub>Sr<sub>0.35</sub>) (Ti<sub>0.41</sub>Zr<sub>0.59</sub>)O<sub>3</sub> capacitors for gbit-scale dynamic random access memory devices*. Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 2000. 18(1): p. 216-220.
32. Zheludev, I.S., *Crystallography and Spontaneous Polarization*. Physics of Crystalline Dielectrics:, 2012. 1: p. 375.
33. Sun Dongling, L.D., Zhu Zhiwen, Xiao Jin, Tao Zetian, Liu Wei, *Photoluminescence properties of europium and titanium co-doped BaZrO<sub>3</sub> phosphors powders synthesized by the solid state reaction method*. Optical Materials, 2012. 34(11): p. 1890-1896.
34. Hiromichi Ohta, H.H., *Fabrication, characterization, and modulation of functional nanolayers. Part III*. Nanoinformatics, 2018: p. 207-235.
35. Yuqiao Zhang, B.F., Hiroyuki Hayashi, Tetsuya Tohei, Isao Tanaka, Yuichi Ikuhara, Hiromichi Ohta, *Thermoelectric phase diagram of the SrTiO<sub>3</sub>–SrNbO<sub>3</sub> solid solution system*. applied physics, 2017. 121(18): p. 185102.
36. Cong Xin, P.V., Mael Guennou, Constance Toulouse, Nathalie Valle, Monica Ciomaga Hatnean, Geetha Balakrishnan, Raphael Haumont, Romuald Saint Martin, Matias Velazquez, Alain Maillard, Daniel Rytz, Michael Josse, Mario Maglione, Jens Kreisel, *Single Crystal Growth of BaZrO<sub>3</sub> from the melt at 2700 °C using optical floating zone technique and growth prospects from BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> flux at 1350 °C*. crystEngComm, 2019. 21(3): p. 502.
37. H. Zhang, X.F., S. Niu, Q. Xin, *Synthesis and photoluminescence properties of Eu<sup>3+</sup>-doped AZrO<sub>3</sub> (A = Ca, Sr, Ba) perovskite*. Alloys and Compounds, 2008. 459(1-2): p. 103-106.
38. Weiyi Jia, W.X., I. Rivera, A. Pérez, F. Fernández, *Effects of compositional phase transitions on luminescence of Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>: Pr<sup>3+</sup>*. Solid State Communications, 2003. 126(3): p. 153-157.
39. E. Pinel, P.B., R. Mahiou, *What makes the luminescence of Pr<sup>3+</sup> different in CaTiO<sub>3</sub> and CaZrO<sub>3</sub>?* Alloys and Compounds, 2004. 380(1-2): p. 225-229.

40. Y. Wang, Y.S., J. Zhang, Z. Ci, Z. Zhang, L. Wang, *New red Y 0.85 Bi0.1Eu 0.05V1-yMyO4 (M= Nb, P) phosphors for light-emitting diodes*. Physica B: Condensed Matter, 2008. 403(12).
41. S. Neeraj, N.K., A. Cheetham, *Novel red phosphors for solid-state lighting: the system NaM (WO<sub>4</sub>)<sub>2-x</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>: Eu<sup>3+</sup>(M= Gd, Y, Bi)*. Chemical Physics Letters, 2004. 387(1-3): p. 2-6.
42. Kh Dhahri, M.B., E. Dhahri, M.J. Soares, M.F.P. Graça, M.A. Sousa, M.A. Valente, *Chemical physics letters blue-green photoluminescence in BaZrO<sub>3-1</sub> powders*. Chemical Physics Letters, 2014. 610-611: p. 341-344.
43. Cross, L.E., *Relaxor ferroelectrics*. Ferroelectrics, 1987. 76(1): p. 241-267.
44. H. Retot, A.B., A. Kahn-Harari, B. Viana, *Synthesis and optical characterization of SrHfO<sub>3</sub>: Ce and SrZrO<sub>3</sub>: Ce nanoparticles*. Optical Materials, 2008. 30(7): p. 1109-1114.
45. Morris, M.R., *Barium titanate: photophysics, photocatalysis & the influence of the ferroelectric effect*. 2018: p. 128.
46. Xu, Y., et al., *The X protein of hepatitis B virus activates hepatoma cell proliferation through repressing melanoma inhibitory activity 2 gene*. Biochemical and Biophysical Research Communications, 2011. 416(3): p. 379-384.
47. RAGHAVAN, V., *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING: A FIRST COURSE*2015: PHI Learning.
48. Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*. 2005.
49. Mourachkine, A., *Room-Temperature Superconductivity*. 2004: p. 307.
50. Cava, R.J., *Oxide Superconductors*. J. Am. Ceram. Soc., 2008. 83(14): p. 5-58.
51. Mitsuru Morita, H.T., Hosei Hirano, *Development of Oxide Superconductors-High T<sub>c</sub> Bulk Superconductor QMG and its Magnetic Application*. Nippon Steel Tech. Rep., 2006. 93: p. 18-23.
52. Ishihara, T., *Structure and Properties of Perovskite Oxides*, in *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells*, T. Ishihara, Editor 2009, Springer US: Boston, MA. p. 1-16.
53. Wang, J., et al., *Phase-field simulations of ferroelectric/ferroelastic polarization switching*. Acta Materialia, 2004. 52(3): p. 749-764.
54. Wang, X., et al., *Piezoelectric Field Effect Transistor and Nanoforce Sensor Based on a Single ZnO Nanowire*. Nano Letters, 2006. 6(12): p. 2768-2772.

55. Brockmann, T.H., *Piezoelectric Materials*, in *Theory of Adaptive Fiber Composites: From Piezoelectric Material Behavior to Dynamics of Rotating Structures*, T.H. Brockmann, Editor 2009, Springer Netherlands: Dordrecht. p. 41-67.
56. Aksel, E., et al., *Monoclinic crystal structure of polycrystalline Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>*. Applied Physics Letters, 2011. 98(15): p. 152901.
57. Ye, Z.G., *Handbook of Advanced Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Materials: Synthesis, Properties and Applications* 2008: Elsevier Science.
58. Kleckers, T., *A1. 1-Electrical Strain Gauges, Piezoelectric Sensors or Fiber Bragg Sensors for Force Measurement: Prospects and Potentials*. Proceedings SENSOR 2013, 2013: p. 23-27.
59. Ramesh, R. and N.A. Spaldin, *Multiferroics: progress and prospects in thin films*. Nature Materials, 2007. 6(1): p. 21-29.
60. Spaldin, N.A., S.-W. Cheong, and R. Ramesh, *Multiferroics: Past, present, and future*. Physics Today, 2010. 63(10): p. 38-43.
61. Wang, F., et al., *Electrically driven magnetic relaxation in multiferroic LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2010. 22(49): p. 496001.
62. Kézsmárki, I., et al., *Enhanced Directional Dichroism of Terahertz Light in Resonance with Magnetic Excitations of the Multiferroic  $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$  Oxide Compound*. Physical Review Letters, 2011. 106(5): p. 057403.
63. Singh, K., et al., *FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels: Multiferroicity in the collinear magnetic state?* Applied Physics Letters, 2011. 99(17): p. 172903.
64. Ghosh, A. and C. Shum, *Why do employees break rules? Understanding organizational rule-breaking behaviors in hospitality*. International Journal of Hospitality Management, 2019. 81: p. 1-10.
65. Zverev, V.I., et al., *Magnetic and magnetothermal properties and the magnetic phase diagram of high purity single crystalline terbium along the easy magnetization direction*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2014. 26(6): p. 066001.
66. Eerenstein, W., N.D. Mathur, and J.F. Scott, *Multiferroic and magnetoelectric materials*. nature, 2006. 442(7104): p. 759-765.
67. Bai, F., et al., *Destruction of spin cycloid in (111)c-oriented BiFeO<sub>3</sub> thin films by epitaxial constraint: Enhanced polarization and release of latent magnetization*. Applied Physics Letters, 2005. 86(3): p. 032511.

68. Johnson, R.D. and P.G. Radaelli, *Diffraction Studies of Multiferroics*. Annual Review of Materials Research, 2014. 44(1): p. 269-298.
69. Bradley, K., *Crystal Structure Prediction for Complex Modular Materials* 2017: The University of Liverpool (United Kingdom).
70. Jeon, N.J., et al., *Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells*. nature, 2015. 517(7535): p. 476-480.
71. Chen, Y., et al., *Large-area perovskite solar cells—a review of recent progress and issues*. RSC advances, 2018. 8(19): p. 10489-10508.
72. Ono, L.K., E.J. Juarez-Perez, and Y. Qi, *Progress on perovskite materials and solar cells with mixed cations and halide anions*. ACS applied materials & interfaces, 2017. 9(36): p. 30197-30246.
73. CHOUIAH, M.A., *Etude Ab-initio des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites*, 2019, Université de Mostaganem.
74. Janot, C. and B. Ilschner, *Matériaux émergents*. Vol. 19. 2001: PPUR presses polytechniques.
75. Zhou, D., et al., *Perovskite-based solar cells: materials, methods, and future perspectives*. Journal of Nanomaterials, 2018. 2018.
76. Miller, S.C. and W.F. Love, *Tables of irreducible representations of space groups and co-representations of magnetic space groups* 1967: Pruett Press.
77. Goldschmidt, V.M., *Die gesetze der krystallochemie*. Naturwissenschaften, 1926. 14(21): p. 477-485.
78. Haussonne, J.-M., *Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique* 2002: PPUR presses polytechniques.
79. Philipp, J., et al., *Structural and doping effects in the half-metallic double perovskite A<sub>2</sub>CrWO<sub>6</sub> (A= Sr, Ba, and Ca)*. Physical Review B, 2003. 68(14): p. 144431.
80. Goldschmidt, V.M., *Geochemische verteilungsgesetze der elemente* 1927: Dybwad.
81. Pauling, L., *The chemical bond* 1967, Ithaca, N.Y., United States: Cornell University Press. xi, 267 p.
82. SHROUT, T. and A. HALLIVAL, *Preparation of lead-based ferroelectric relaxors for capacitors*. American Ceramic Society bulletin, 1987. 66(4): p. 704-711.
83. Thomas, N.W., *Crystal structure—physical property relationships in perovskites*. Acta Crystallographica Section B: Structural Science, 1989. 45(4): p. 337-344.
84. Deka, B., et al., *Ferromagnetism and ferroelectricity in Fe doped BaTiO<sub>3</sub>*. Physica B: Condensed Matter, 2014. 448: p. 204-206.

85. Ottochian, A., et al., *Influence of isotropic and biaxial strain on proton conduction in Y-doped BaZrO<sub>3</sub>: a reactive molecular dynamics study*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. 2(9): p. 3127-3133.
86. Singh, N., J.Y. Rhee, and S. Auluck, *Electronic and magneto-optical properties of rare-earth orthoferrites RFeO<sub>3</sub> (R= Y, Sm, Eu, Gd and Lu)*. Journal of the Korean Physical Society, 2008. 53(2): p. 806-811.
87. Demazeau, G., *Un siècle de Hautes Pressions: Développements technologiques et scientifiques*. Comptes Rendus Chimie, 2009. 12(9): p. 933-942.
88. Vincent, H., et al., *Structure cristalline d'un conducteur métallique bidimensionnel: Le bronze violet de potassium et molybdène K<sub>0.9</sub>Mo<sub>6</sub>O<sub>17</sub>*. Journal of Solid State Chemistry, 1983. 47(1): p. 113-121.
89. Minh, N.Q., *Ceramic fuel cells*. Journal of the American Ceramic Society, 1993. 76(3): p. 563-588.
90. Zhang, S., et al., *Dielectric and piezoelectric properties of niobium-modified BiInO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> perovskite ceramics with high Curie temperatures*. Journal of materials research, 2005. 20(8): p. 2067-2071.
91. Eitel, R.E., et al., *New high temperature morphotropic phase boundary piezoelectrics based on Bi (Me) O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> ceramics*. Japanese Journal of Applied Physics, 2001. 40(10R): p. 5999.
92. Samantaray, C., H. Sim, and H. Hwang, *Electronic structure and optical properties of barium strontium titanate (Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>) using first-principles method*. Physica B: Condensed Matter, 2004. 351(1-2): p. 158-162.
93. Bednorz, J. and K. Müller, *Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>: An XY Quantum Ferroelectric with Transition to Randomness*. Physical Review Letters, 1984. 52(25): p. 2289.
94. Frederikse, H., W. Thurber, and W. Hosler, *Electronic transport in strontium titanate*. Physical Review, 1964. 134(2A): p. A442.
95. Koonce, C., et al., *Superconducting transition temperatures of semiconducting SrTiO<sub>3</sub>*. Physical Review, 1967. 163(2): p. 380.
96. Henrich, V.E., *The surfaces of metal oxides*. Reports on Progress in Physics, 1985. 48(11): p. 1481.
97. Byer, R.L., *Nonlinear optics and solid-state lasers: 2000*. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2000. 6(6): p. 911-930.
98. Fainman, Y., J. Ma, and S.H. Lee, *Non-linear optical materials and applications*. Materials science reports, 1993. 9(2-3): p. 53-139.

99. Moret, M., et al., *Optical properties of PbTiO<sub>3</sub>, PbZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>, and PbZrO<sub>3</sub> films deposited by metalorganic chemical vapor on SrTiO<sub>3</sub>*. Journal of applied physics, 2002. 92(1): p. 468-474.
100. Jona, F., G. Shirane, and R. Pepinsky, *Optical Study of PbZrO<sub>3</sub> and NaNbO<sub>3</sub> Single Crystals*. Physical Review, 1955. 97(6): p. 1584.
101. Weber, M., M. Bass, and G. DeMars, *Laser action and spectroscopic properties of Er<sup>3+</sup> in YAlO<sub>3</sub>*. Journal of applied physics, 1971. 42(1): p. 301-305.
102. Rao, K.S. and K.H. Yoon, *Review of electrooptic and ferroelectric properties of barium sodium niobate single crystals*. Journal of materials science, 2003. 38(3): p. 391-400.
103. Dimos, D. and C. Mueller, *Perovskite thin films for high-frequency capacitor applications*. Annual Review of Materials Science, 1998. 28(1): p. 397-419.
104. Shaw, T., S. Trolier-McKinstry, and P. McIntyre, *The properties of ferroelectric films at small dimensions*. Annual Review of Materials Science, 2000. 30(1): p. 263-298.
105. De Teresa, J., et al., *Evidence for magnetic polarons in the magnetoresistive perovskites*. nature, 1997. 386(6622): p. 256-259.
106. Gilleo, M., *Magnetic properties of a gadolinium orthoferrite, GdFeO<sub>3</sub>, crystal*. The Journal of Chemical Physics, 1956. 24(6): p. 1239-1243.
107. Kishi, H., Y. Mizuno, and H. Chazono, *Base-Metal Electrode-Multilayer Ceramic Capacitors: Past, Present and Future Perspectives*. Japanese Journal of Applied Physics, 2003. 42(Part 1, No. 1): p. 1-15.
108. Huang, K., et al., *Electrode Performance Test on Single Ceramic Fuel Cells Using as Electrolyte Sr-and Mg-Doped LaGaO<sub>3</sub>*. Journal of the Electrochemical Society, 1997. 144(10): p. 3620.
109. Iwahara, H., et al., *Proton conduction in sintered oxides based on BaCeO<sub>3</sub>*. Journal of the Electrochemical Society, 1988. 135(2): p. 529.
110. Iwahara, H., H. Uchida, and J. Kondo, *Galvanic cell-type humidity sensor using high temperature-type proton conductive solid electrolyte*. Journal of Applied Electrochemistry, 1983. 13(3): p. 365-370.
111. Mizusaki, J., I. Tabuchi, T. Matsuura, S. Yamauchi and K. Fueki. J. Electrochem. Soc, 1989. 136(7): p. 2082-8.
112. Fukui, T., S. Ohara, and S. Kawatsu, *Conductivity of BaPrO<sub>3</sub> based perovskite oxides*. Journal of power sources, 1998. 71(1-2): p. 164-168.



113. Mukundan, R., P. Davies, and W. Worrell, *Electrochemical Characterization of Mixed Conducting Ba (Ce<sub>0.8-y</sub> Pr<sub>y</sub> Gd<sub>0.2</sub>) O<sub>2.9</sub> Cathodes*. Journal of the Electrochemical Society, 2001. 148(1): p. A82.
114. Ihringer, J., et al., *Crystal structure of the ceramic superconductor BaPb<sub>0.75</sub> Bi<sub>0.25</sub> O<sub>3</sub>*. Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, 1991. 82(2): p. 171-176.
115. Li, L., *Ferroelectric/superconductor heterostructures*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2000. 29(6): p. 153-181.
116. Sampathkumar, T., et al., *Properties of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>-BaBiO<sub>3</sub> composite superconductors*. Applied superconductivity, 1994. 2(1): p. 29-34.
117. Spinicci, R., et al., *Catalytic properties of stoichiometric and non-stoichiometric LaFeO<sub>3</sub> perovskite for total oxidation of methane*. Materials Chemistry and Physics, 2002. 76(1): p. 20-25.
118. Forni, L. and I. Rossetti, *Catalytic combustion of hydrocarbons over perovskites*. Applied Catalysis B: Environmental, 2002. 38(1): p. 29-37.
119. Sahner, K., et al., *HC-sensor for exhaust gases based on semiconducting doped SrTiO<sub>3</sub> for On-Board Diagnosis*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2006. 114(2): p. 861-868.
120. Strunz, H., *Strunz mineralogical tables : chemical-structural mineral classification system*, E.H. Nickel, Editor 2001, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung: Stuttgart :.
121. Balitsky, V. and E. Lisitsina, *Synthetic analogues and imitations of natural gemstones*. Nedra, Moscow, 1981. 158.
122. Vorob'yev, Y.I., et al., *Tausonite, SrTiO<sub>3</sub>, a new mineral of the perovskite group*. International Geology Review, 1984. 26(4): p. 462-465.
123. Merker, L., *Synthesis and properties of large single crystals of strontium titanate*. TRANSACTIONS OF THE AMERICAN INSTITUTE OF MINING AND METALLURGICAL ENGINEERS, 1955. 202(7): p. 645-648.
124. Hesse, R.W., *Jewelrymaking Through History: An Encyclopedia* 2007: Greenwood Press.
125. Mitchell, R.H. and N.V. Vladykin, *Rare earth element-bearing tausonite and potassium barium titanates from the Little Murun potassic alkaline complex, Yakutia, Russia*. Mineralogical Magazine, 1993. 57(389): p. 651-664.

126. Haggerty, S.E. and A.N. Mariano, *Strontian-lopaprite and strontio-chevkinite: Two new minerals in rheomorphic fenites from the Paraná Basin carbonatites, South America*. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1983. 84(4): p. 365-381.
127. Santander-Syro, A., et al., *Two-dimensional electron gas with universal subbands at the surface of SrTiO<sub>3</sub>*. Nature, 2011. 469(7329): p. 189-193.
128. Yang, S., et al., *Tunability of the band energetics of nanostructured SrTiO<sub>3</sub> electrodes for dye-sensitized solar cells*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. 114(9): p. 4245-4249.
129. Joshi, U.A. and J.S. Lee, *Template-free hydrothermal synthesis of single-crystalline barium titanate and strontium titanate nanowires*. Small, 2005. 1(12): p. 1172-1176.
130. Kolodiazny, T. and A. Petric, *The Applicability of Sr-deficient n-type SrTiO<sub>3</sub> for SOFC Anodes*. Journal of electroceramics, 2005. 15(1): p. 5-11.
131. Ramirez, A., *Colossal magnetoresistance*. Journal of Physics: Condensed Matter, 1997. 9(39): p. 8171.
132. Suzuki, H., et al., *Superconductivity in Single-Crystalline Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>*. Journal of the Physical Society of Japan, 1996. 65(6): p. 1529-1532.
133. <https://www.wirejewelry.com/jewelry-making-blog/10972/strontium-titanate/>.
134. <https://materialsproject.org/materials/mp-5229/>.
135. <https://alchetron.com/Strontium-titanate>.
136. <https://www.elementschimiques.fr/?fr>.
137. Lemanov, V., *Improper ferroelastic SrTiO<sub>3</sub> and what we know today about its properties*. Ferroelectrics, 2002. 265(1): p. 1-21.
138. <https://gem.agency/gemstones/strontium-titanate/>.
139. <https://www.assignmentpoint.com/science/geographic-minerals/strontium-titanate.html>.



# Chapitre II

## Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

### II .1.Introduction :

La recherche tant théorique qu'expérimentale sur les matériaux a récemment bénéficié des précieuses contributions de la physique numérique, qui a prouvé sa valeur en science des matériaux. Afin de mieux comprendre la structure et les propriétés électroniques des matériaux, plusieurs méthodes différentes de calcul de la structure électronique ont été développées et peuvent être utilisées par tout chercheur physicien, chimiste ou biologiste.

Ces méthodes de calcul peuvent être divisées en trois catégories:

- 1- Une méthode empirique qui nécessite des données empiriques pour déterminer des valeurs de paramètres inconnues.
- 2- La méthode semi-empirique nécessite des paramètres atomiques et des résultats expérimentaux pour déterminer la structure de bande.
- 3- La méthode Ab-initio (premiers principes) n'utilise que des constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour résoudre l'équation de Schrödinger.

Le but de ce chapitre est d'introduire un cadre théorique pour la méthode ab initio, qui semble très appropriée pour l'étude des matériaux ioniques et le calcul de la structure des bandes, ainsi que pour tout système à états électroniques indépendants de l'agencement électronique. À des fins fondamentales, la structure et les propriétés électroniques des systèmes complexes sont calculées. Les modèles physiques simples se limitent à résoudre divers problèmes matériels. Le problème a été résolu en citant d'abord une série d'approximations quantiques introduites par Borh-Oppenheimer en **1927** [1], Hartree en **1928** et Hartree-Fock [2, 3] en **1930**, complétant ainsi l'équation de Schrödinger du problème [4], Un système complexe. Par la suite, nous avons défini le concept de base de la théorie fonctionnelle de la densité, qui s'appuie notamment sur la théorie de Hohenberg-Kohn [5] en **1964** et de Kohn-Sham [6] en **1965**. Ensuite, nous avons proposé quelques méthodes d'approximation, telles que l'approximation de densité locale (**LDA**), l'approximation de gradient généralisée (**GGA**) et la correction d'Hubbard (**GGA + U**) plus l'énergie potentielle modifiée de Becke et Johnson (**mBJ**).

## II .2.Approche ab-initio :

### II .2.1.Equation de Schrödinger à un électron – Hamiltonien exact du cristal

La méthode ab-initio est utilisée pour prédire la structure électronique des matériaux en résolvant des équations de mécanique quantique avec plusieurs corps sans utiliser de variables accordables. Le but est de simuler un système quantique avec noyau  $\mathbf{N}$ , charge  $\mathbf{Z}$  et interaction coulombienne des électrons de masse  $\mathbf{M}$  et  $\mathbf{N}$ . Le calcul de l'énergie totale d'un système composé d'ions et d'électrons en interaction est obtenu dans le cas général par la résolution de l'équation de Schrödinger [4] des états stationnaires. L'énergie  $\mathbf{E}$  et la fonction d'onde  $\Psi$  d'un système quantique est décrite par l'équation de Schrödinger (1887-1961) suivante

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

Avec :

$\mathbf{E}$  : l'énergie totale du système

$\Psi$  : fonction d'onde (fonction propre)

$\mathbf{H}$  :l'opérateur Hamiltonien du système (noyaux + électrons) s'écrit en générale comme :[4]

$$\mathbf{H} = T_e + T_n + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II -2})$$

Avec :

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

$$T_n = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 \quad (\text{II -4})$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (\text{II -5})$$

$$V_{e-n} = - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad (\text{II -6})$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II -7})$$

$V_{n-n}$  : représente l'interaction noyaux-noyaux,

$T_n$  : L'énergie cinétique des noyaux,

$V_{e-n}$  : est l'interaction électrons-noyaux,

$V_{e-e}$  : D'interaction électrons-électrons

$T_e$  : est l'énergie cinétique des électrons.

Donc on peut écrire l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$H\Psi = \left[ -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{Ii} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \Psi = E \Psi \quad (\text{II -8})$$

### II .2.2.Approximation de Born et Oppenheimer :

Born et Oppenheimer en **1927** sont approximatifs [1] basés sur la différence d'inertie entre les électrons et les noyaux donc son mouvement n'est pas aussi rapide que les électrons et a une faible énergie cinétique. Donc leur énergie potentielle est constante et les électrons réagissent presque immédiatement. Cette base théorique a permis à Born et Oppenheimer de proposer une solution simple à l'équation de Schrödinger (II -1) en partageant la partie nucléaire de la partie électronique.

$$H = H_e + H_n \quad (\text{II -9})$$

Où :

$H_e$  Et  $H_n$  présentent les Hamiltoniens électronique et nucléaire respectivement. Ils sont donnés par les expressions suivantes.

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \vec{\nabla}_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{i>j}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{a=1}^{N_e} \frac{Z_a}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} \quad (\text{II -10})$$

$$H_n = -\frac{1}{2} \sum_{a=1}^{N_n} \vec{\nabla}_a^2 + \sum_{a=b}^{N_e} \sum_{b>a}^{N_e} \frac{Z_a Z_b}{|\vec{r}_a - \vec{r}_b|} \quad (\text{II -11})$$

Ainsi la fonction d'onde s'écrit comme le produit des deux fonctions :

$$\Psi = \Psi_e + \Psi_n \quad (\text{II -12})$$

L'énergie moléculaire totale est la somme des énergies, nucléaire et électronique, s'écrit comme suit :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_e + \mathbf{E}_n \quad (\text{II -13})$$

L'équation de Schrödinger devient :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_{i=0}^{N_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \right\} \Psi = \mathbf{E}_n \Psi \quad (\text{II -14})$$

### II .2.3.Approximation de Hartree (1928):

D'après l'équation de Schrödinger Hartree [2] en supposant que chaque électron se comporte comme s'il était seul dans un potentiel moyen créé par tous les autres électrons, c'est-à-dire l'approximation des électrons libres. Dans ce cas, la fonction d'onde à  $\mathbf{N}$  électrons est le produit direct des fonctions d'onde mono-électroniques  $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$

$$\Psi(\mathbf{r}) = \prod_{i=1}^{N_e} \varphi_i(\mathbf{r}_i) \quad (\text{II -15})$$

L'Hamiltonien électronique donné par l'équation (II -10), s'écrit comme la somme des Hamiltoniens à un électron :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \prod_{i=1}^{N_e} \varphi_i(\mathbf{r}_i) \quad (\text{II -15})$$

$$\mathbf{H}_e = \sum_{i=1}^{N_e} \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i>j}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} - \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a}{|\vec{r}_i - \vec{r}_a|} \right) \quad (\text{II -16})$$

L'équation de Schrödinger mono électronique dans l'approche de Hartree est définie comme suit :

$$-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 \varphi_i(\mathbf{r}) + V_{eff}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II -17})$$

1<sup>er</sup> terme de cette équation correspond à l'énergie cinétique  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  le potentiel que subit l'électron, dit efficace, de plus ce potentiel doit prendre en compte l'interaction électron-noyau:

$$V_N(\mathbf{r}) = -Ze^2 \sum_R \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \quad (\text{II -18})$$

Où :

$\mathbf{r}$  et  $\mathbf{R}$  expriment les positions spatiales de l'électron et du noyau respectivement.

Pour les autres électrons, selon l'approximation de Hartree, ces électrons forment une distribution de charge négative  $\rho(\mathbf{r}')$ , où les électrons se déplacent avec un potentiel électrostatique moyen  $V_H(\mathbf{r}')$  (potentiel Hartree), qui est dérivé des électrons voisins définis. Après assemblage:

$$V_H(\mathbf{r}) = -e \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (\text{II -19})$$

nous offre un potentiel efficace dans les domaines suivants:

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r}) + V_N(\mathbf{r}) \quad (\text{II -20})$$

Veillez noter que dans l'équation (II -18), le terme n'a qu'un seul centre, tandis que dans l'équation (II -19), le terme n'a que deux centres,  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{r}'$ .

La fonction propre obtenue à partir de la solution de l'équation (II -17) permet le calcul de la nouvelle densité électronique:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II -21})$$

La fonction d'onde, la densité électronique et le potentiel de Hartree sont interdépendants. Ce qui rend la méthode directe incapable d'effectuer des calculs en même temps. Dans ce cas, une autre méthode doit être utilisée.

### II 2.4.Approximation de Hartree-Fock :

Fock [3, 7] a corrigé le modèle de Hartree en 1930. Il a déclaré qu'en raison de la forme antisymétrique de la fonction d'onde, il ignorait le terme d'échange. Fock a exprimé la fonction d'onde comme le déterminant de Slater [8], et il a combiné linéairement les fonctions d'onde d'électrons libres pour arriver au concept de Pauli [9] :

$$\Psi_{\text{él}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_i(\mathbf{r}_1) & \phi_j(\mathbf{r}_1) & \dots & \phi_k(\mathbf{r}_1) \\ \phi_i(\mathbf{r}_2) & \phi_j(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_k(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_i(\mathbf{r}_n) & \phi_j(\mathbf{r}_n) & \dots & \phi_k(\mathbf{r}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II -22})$$

L'énergie peut s'écrire comme :

$$\begin{aligned} H_i &= \int d\mathbf{r} \phi_i(\mathbf{r})^* \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{él-nu}}(\mathbf{r}) + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) \\ J_{ij} &= \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \phi_i(\mathbf{r})^* \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}) \\ K_{ij} &= \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \phi_i(\mathbf{r}') \phi_i^*(\mathbf{r}') \delta(\sigma_i - \sigma_j) \end{aligned} \quad (\text{II -24})$$

Le terme  $\mathbf{J}_i$  est l'intégrale de Coulomb existant dans l'approximation de Hartree, et  $\mathbf{K}_{ij}$  est le terme de Fock (intégrale commutative), qui est due au besoin d'antisymétrique de la fonction d'onde.

Afin de calculer les fonctions d'onde  $\Psi_i(\mathbf{r})$  par l'utilisation du concept de minimisation :

$$\delta(E_{HF}(\mathbf{r}) - \sum_{i,j} \lambda_{ij} (\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle - \delta_{ij})) = 0 \quad (\text{II -25})$$

Rayleigh- Ritz l'équation (II -22) devient :

$$[T_{\text{él}} + V_{\text{él-nu}} + V_{\text{Hartée}} + V_{\text{Fock}}(\Psi(\mathbf{r}))] \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II -26})$$

En diagonalisant la matrice du multiplicateur lagrangien ci-dessus,  $\lambda_{i,j}$  on obtient l'équation de Fock à un électron:

$$\left\{ \begin{array}{l} V_{\text{Hartree}} = \sum_i \int d\mathbf{r}' \varphi_j(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \\ V_{\text{Fock}} = \left[ \sum_i \int d\mathbf{r}' \varphi_j(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \right] \frac{\varphi_j(\mathbf{r})}{\varphi_i(\mathbf{r})} \delta(\sigma_i - \sigma_j) \end{array} \right. \quad (\text{II -27})$$

### II .3. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :

Le principe **DFT** exprime l'énergie totale d'un système électronique en fonction de sa densité électronique. En fait, il s'agit d'un modèle plus ancien, en particulier le travail de Llewellyn Thomas et Enrico Fermi datant de **1920** [10, 11] et dans les années **1960** par Hohenberg et Kohn [5] et Kohn et Sham [6]. La **DFT** [12] [13] est devenue l'une des méthodes adaptées à la physique du solide et à l'étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques, optiques et thermodynamiques. Cette théorie a été spécialement développée dans le domaine de la mécanique quantique (application de l'équation de Schrödinger [4] et de l'approximation de Born-Oppenheimer [1]). Parce qu'il peut être utilisé dans le code informatique numérique ab-initio et que ses résultats sont fiables dans le calcul des paramètres physiques dans des systèmes complexes.

La **DFT** remplace la méthode de calcul traditionnelle basée sur la fonction d'onde multi-électrons. Elle ne dépend que de **3N** variables, c'est-à-dire que la densité électronique n'est fonction que de **3N** inconnues, où **N** est le nombre d'électrons considéré. La **DFT** résout le problème corporel: l'énergie totale de l'état fondamental d'un système électronique fortement interactif peut être calculée. Par conséquent, le mouvement des électrons n'est pas indépendant les uns des autres, ils ont des mouvements liés.

Ce qui est remarquable à propos de cette théorie, c'est qu'elle a le concept de variation, c'est-à-dire qu'elle considère la densité électronique d'un système à états fondamentaux variables et décrit tous les autres paramètres en fonction de cette variable, ce qui a conduit à Hohenberg et Kohn [5]. Ces auteurs ont prouvé que toutes les caractéristiques de ce système, en particulier l'énergie de l'état fondamental non dégénéré, sont complètement déterminées par la densité électronique. La corrélation entre l'énergie et la densité est encore inconnue, mais la valeur précise de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  se traduit par l'énergie minimale du système. Alors l'énergie  $E[\rho(\mathbf{r})]$  est fonction de la densité  $\rho(\mathbf{r})$ .



**II .3.1. Théorèmes d’Hohenberg et Kohn:**

Hohenberg et Kohn ont reformulé la **DFT** dans leur article [6] [14] de **1964**. Cette reformulation est basée sur les principes de la théorie fonctionnelle sous forme de deux théorèmes, puis Kohn et Sham ont proposé une méthode sous forme d'analyse. Equation de Schrödinger [4]:

**a) Premier théorème :**

"Pour un potentiel externe  $V_{ext}(\mathbf{r})$  donné, l'énergie totale de l'état fondamental  $E$  est la seule fonction de la densité de particules  $\rho(\mathbf{r})$ ."

L'énergie s'écrit comme suit:

$$E = E_{HF}[\rho(\mathbf{r})] = F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \quad (\text{II -28})$$

Où :

$\int(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})$  : présente l'interaction noyau-électron.

$F[\rho(\mathbf{r})]$ : Est la fonctionnelle de la densité  $\rho[\mathbf{r}]$  indépendant du potentiel extérieur  $V_{ext}$  , comporte les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{el}[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + E_{Hartrée}[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II-29})$$

$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  : est l'énergie d'échange et de corrélation.

$E_{Hartrée}[\rho(\mathbf{r})]$  : Est la répulsion coulombienne électron-électron.

$T[\rho(\mathbf{r})]$ : est l'énergie cinétique du système.

Le calculer d'énergie à l'état fondamental pour un potentiel externe donné, fait appel au principe vibrationnel, au lequel se fonde le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.

**b) Deuxième théorème :**

"La fonction d'énergie totale de tout système à particules multiples a une valeur minimale qui correspond à l'état fondamental et à la densité des particules à l'état fondamental."

Ce théorème montre le principe de la variation: lorsque la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  correspond à l'état fondamental  $\rho(\mathbf{0})$  ( $\mathbf{r}$ ), la fonction de l'énergie totale  $E[\rho(\mathbf{r})]$  est la plus petite.

$$E = [E[\rho(\mathbf{0})]] = \min E[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II -30})$$

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d^3r \quad (\text{II -31})$$

Avec :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II -32})$$

Le premier terme définit la valeur moyenne de l'énergie cinétique, le second définit l'interaction Coulomb de Hartree et le troisième représente l'échange et l'énergie associée.

Par conséquent l'équation fondamentale de la **DFT** s'écrit comme :

$$\left[ \frac{\partial E[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \right] = V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + \left[ \frac{\partial F[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \right] \quad (\text{II -33})$$

Avec :

$$\left[ \frac{\partial F[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \right]_{\rho(\mathbf{r})=\rho_0(\mathbf{r})} \quad (\text{II -34})$$

$F[\rho(\mathbf{r})]$  Est une fonctionnelle générale pour tout système à électrons multiples.

La résolution de l'équation (II -31) nécessite une compréhension de  $F[\rho(\mathbf{r})]$ , mais malheureusement, le théorème de Hohenberg et Cohen ne donne pas de résultat.

**II .3.2.Approche de Kohn et Sham :**

En 1964, après les travaux de Hohenberg et Kohn, la méthode de Kohn et Sham [6] a été proposée. Le concept de base est d'utiliser un système auxiliaire virtuel pour remplacer l'un des  $N$  électrons en interaction dans le potentiel externe  $V_{eff}(\mathbf{r})$  Le vrai système. Les  $N$  électrons de l'électron (système de Kohn et Sham) n'interagissent pas, mais ont la même densité électronique que le système réel.

L'équation de Schrödinger dans le cadre théorique de Kohn et Sham est :

$$\left[ -\frac{\hbar}{2m} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] |\phi_i(\mathbf{r})\rangle = \epsilon_i |\phi_i(\mathbf{r})\rangle \quad (\text{II -35})$$

La résolution numérique de l'équation (II -35) est effectuée selon un processus itératif (Figure II.1).

$\epsilon_i$  : est l'énergie d'une orbitale de Kohn-Sham,

$V_{eff}$ : Le potentiel effectif s'écrit sous la forme suivante :

$$\widehat{V}_{eff} = \widehat{V}_{e-n} + \widehat{V}_{e-e} + \widehat{V}_{xc} \quad (\text{II -36})$$

$\widehat{V}_{e-n} + \widehat{V}_{e-e}$ : Sont les interactions électron-noyau, et électron-électron respectivement

Le  $V_{eff}$  potentiel d'échange-corrélation donnée par la dérivée fonctionnelle de l'énergie  $E_{xc}$  par rapport à la densité  $\rho$

$V_{xc}(\mathbf{r})$  : est le potentiel d'échange-corrélation donnée par la dérivée fonctionnelle de l'énergie  $E_{xc}$  par rapport à la densité  $\rho$  :

$$V_{ext}(\mathbf{r}) = \left[ \frac{\partial E_{xc}(\rho(\mathbf{r}))}{\partial \rho(\mathbf{r})} \right] \quad (\text{II -37})$$

La fonctionnelle d'énergie est donnée par la relation suivante:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_{ks}(\mathbf{r}) + E_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] + \epsilon_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II -38})$$

Où :

$E_{e-e}[\rho(r)]$  : Est l'énergie potentielle de répulsion électron-électron

$\epsilon_{ext}[\rho(r)]$ : L'énergie potentielle d'attraction noyau-électron

$T_{ks}(r)$  : L'énergie cinétique de l'état fondamental du système fictif est :

$$T_{ks}[\rho(r)] = -\frac{\hbar}{2m} \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i^{kx} | \nabla^2 | \varphi_i^{kx} \rangle \quad (\text{II -39})$$

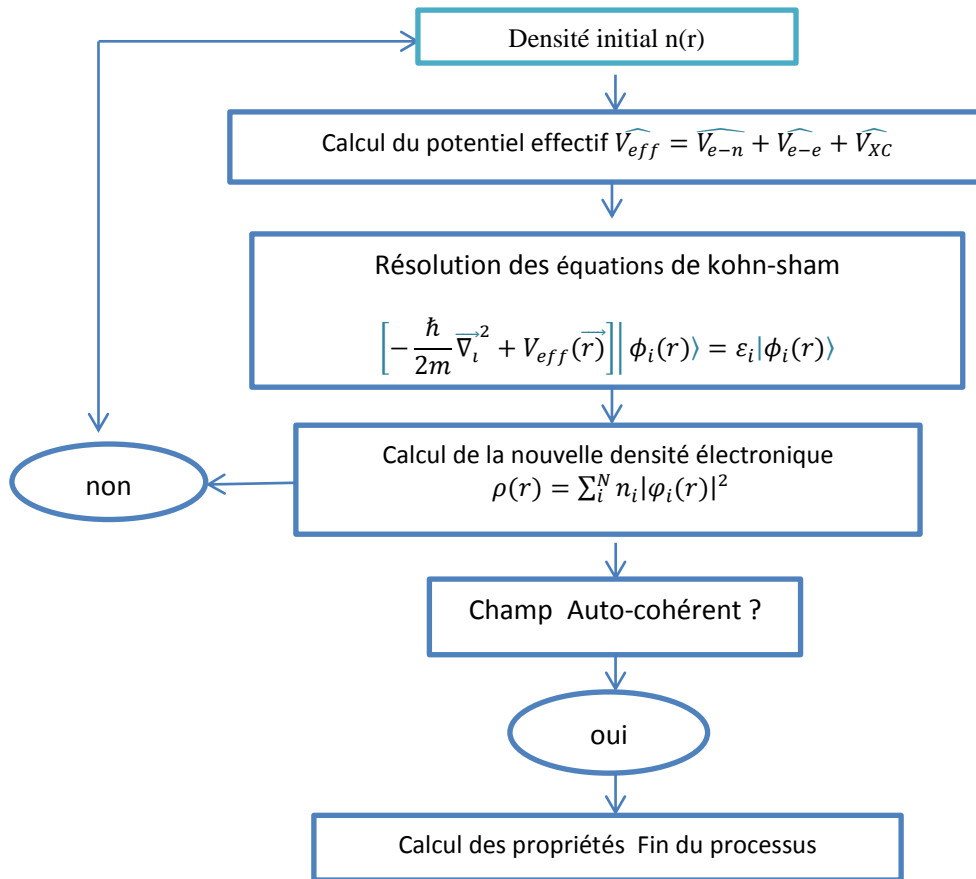
$\varphi_i^{kx}$ : est un spin orbitale de Kohn-Sham.

$\rho$  : Densité électronique peut être calculée à partir des orbitales Kohn-Sham comme la somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_i^N n_i |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II -40})$$

$n_i$ : Occupation d'orbitale  $i$ .

La méthode de Kohn et Sham donne des résultats précis pour les problèmes liés aux  $N$  électrons en interaction, mais le terme  $V_{xc}$  ne donne aucune formule explicative [13] pour laquelle la fonction d'échange et de corrélation  $E_{xc}$  sont calculées est impossible, il faut donc obtenir d'autres approximations.



**Figure II. 1:** Schéma décrivant le processus itératif de résolution des équations de Kohn-Sham.

### **II .4.1.Le potentiel de Coulomb :**

Dans l'équation de Kohn-Sham, le potentiel  $V_C(\mathbf{r})$  utilisé comprend le potentiel coulombien et l'échange et les potentiels associés, qui sont définis comme suit:

$$V_C(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r}) + V_N(\mathbf{r}) \quad (\text{II -41})$$

$V_H$  et  $V_N$  sont respectivement Hartree et potentiel nucléaire.

En résolvant l'équation de Poisson,  $V_C(\mathbf{r})$  peut être déterminée en fonction de la densité de charge :

$$\Delta V_C(\mathbf{r}) = 4\pi\rho(\mathbf{r}) \quad (\text{II -42})$$

La solution de l'équation est complétée dans l'espace réciproque de l'espace réel, où l'équation de Poisson est diagonale, et la solution devient plus simple :

$$V_C(G) = \frac{4\pi}{G^2} \quad (\text{II -43})$$

### **II .4.2.Potentiel d'échange-corrélation :**

Le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire et déterminé dans l'espace diagonal. Grâce à la transformation des séries de Fourier, la représentation de la charge d'intervalle dans l'espace réel est obtenue. Afin de déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, plusieurs approximations ont été proposées.

### **II .4.3.Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ :**

Pour déterminer la structure électronique d'un système, nous devons d'abord résoudre l'équation de Kohn-Sham. Plusieurs approximations des différents potentiels d'échange et de corrélation sont fournies. La dernière version a été proposée par Becke et Johnson[15], qui a été publiée par Tran et Blah en 2009 [16] Une version de **mBJ** (Becke Johnson Potentiel

modifié), également connue sous le nom de TB: Tran-Blaha [16], a été implémentée dans le code ab initio .

Tran et Blaha ont vérifié le potentiel d'échange et de corrélation proposé par Becke et Johnson (**BJ**), ont constaté que le potentiel de corrélation du **LDA** en combinaison avec le potentiel (**BJ**) donne des énergies de brèche sous-estimées. Pour améliorer ces résultats, Tran et Blaha ont introduit une simple modification du potentiel de **BJ**. Le potentiel **BJ** modifié (**mBJ**) proposé par Tran et Blah est exprimé par la formule:

$$V_{\chi,\sigma}^{mBJ}(\mathbf{r}) = V_{\chi,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(\mathbf{r})}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}} \quad (\text{II -49})$$

Où :

La densité des électrons est défini par :

$$\rho_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\varphi_{i,\sigma}|^2 \quad (\text{II -50})$$

Et la densité de l'énergie cinétique est donné par :

$$T_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \nabla \varphi_{i,\sigma} \nabla \varphi_{i,\sigma} \quad (\text{II -51})$$

Le potentiel de Beck-Rossel [17] est donné par :

$$V_{\chi,\sigma}^{mBJ}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{b_{\sigma}(\mathbf{r})} \left[ 1 - e^{\chi\sigma(\mathbf{r})} - \frac{1}{2} \chi_{\sigma}(\mathbf{r}) e^{-\chi\sigma(\mathbf{r})} \right] \quad (\text{II -52})$$

Ce potentiel a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien crée par le trou d'échange. L'indice  $\sigma$  est la notation de spin.

Le terme  $\chi\sigma$  est calculé par  $\rho_0(\mathbf{r})$ ,  $\nabla\rho_{\sigma}(\mathbf{r})$ ,  $\nabla^2\rho_{\sigma}(\mathbf{r})$ , et  $t_{\sigma}(\mathbf{r})$ , et le terme  $b\sigma$  est déterminé par la relation suivante :

$$b_{\sigma} = \left[ \frac{x_{\sigma}^3 e^{-x_{\sigma}}}{8\pi\rho_{\sigma}} \right]^{1/3} \quad (\text{II -53})$$

Et le paramètre  $c$  sera calculé de façon dépendant linéairement de la racine moyenne de la moyenne de  $\nabla\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})$  [18].

$$c = \alpha + \beta \left( \left( \frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r}')|}{\rho(\mathbf{r}')} d^3\mathbf{r}' \right) \right)^{1/2} \quad (\text{II -54})$$

$\alpha$  et  $\beta$  sont deux coefficients indépendants obtenus en s'ajustant aux résultats expérimentaux, définis par ( $\alpha = -0,012$  et  $\beta = 1,023 \text{ Bohr}^1 / 2$ ) et  $V_{cell}$  comme volume de cellule unitaire.

Le facteur  $c$  est nécessaire pour calculer les propriétés électroniques et la structure de bande. Cela dépend de l'énergie de fracture, c'est-à-dire que si le coefficient diminue, l'énergie de fracture diminuera.



## II .5. Différents types de fonctionnelles d'échange et de corrélation

Différents types d'approximations de la fonction d'échange  $E_{xc}$  ont été développés [10] dans lesquels sont cités:

### II .5.1. Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de densité locale **LDA** [5, 6] a été proposée par Kohn et Sham en **1965**. Elle est basée sur le fait que tous les termes de corrélation d'échange ne dépendent que de la valeur de la densité locale  $\rho(\mathbf{r})$ , où la densité est considérée comme une constante.

**LDA** suppose que la densité électronique d'un gaz non uniforme est considérée comme uniforme, de sorte qu'il se décomposera en tout point  $r$  dans l'espace. L'énergie liée à l'échange (inhomogène) de chaque électron dans le gaz réel est égale à l'énergie liée à l'échange de chaque électron Densité du gaz homogène. Par conséquent, l'échange total et l'énergie associée des gaz non homogènes peuvent être écrits comme suit:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})][\rho(\mathbf{r})]d^3r \quad (\text{II-44})$$

Ou :

$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$  : Est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz homogène avec une densité constante [10] :

En combinant les équations (II-37) et (II-44), nous obtenons l'expression du potentiel de corrélation d'échange dans le cadre **LDA** comme:

$$V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II-45})$$

La **LDA** suppose que  $\epsilon_{xc} L[\rho(\mathbf{r})]$  est purement local, donc cette énergie est divisée en deux termes :

$$\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \epsilon_x[\rho(\mathbf{r})] + \epsilon_c[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II-46})$$

Ces deux termes représentent respectivement les énergies de corrélation et d'échange.

Cette fonctionnalité a été définie par Wigner [19], Ceperly-Alder [14], Perdew [20], Kohn-Sham [6], Hedin-Lundqvist [21], et Perdew-Wang [22].

La **LDA** était la fonction fonctionnelle locale la plus utilisée jusqu'en **1992**, lorsque la fonctionnelle Perdew-Wang est apparue, mais elle est incapable de décrire correctement les systèmes hautement corrélés, en particulier les composants isolants en métal de transition ou l'isolation à transfert de charge. Par conséquent, dans l'expression d'échange et de corrélation, d'autres termes doivent être réintroduits, c'est un soi-disant outil. Méthodes **GGA**.

### II .5.2.Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Le Gradient Fonctionnel Généralisé (**GGA**)[12] est une continuation et une amélioration de la Fonctionnelle de Densité Locale (**LDA**). Les résultats du **LDA** ne sont pas fiables dans tous les cas car le **LDA** est basé sur un modèle de gaz à densité électronique homogène. Cependant, la plupart des systèmes atomiques et moléculaires sont différents et, en général, tous les systèmes réels sont hétérogènes, ce qui signifie que la densité électronique contient une variation spatiale. D'où l'idée de **GGA** d'améliorer l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation qui n'est basée que sur la densité locale par une autre expression qui est basée sur la densité et son gradient. Basé sur le gradient pour obtenir les propriétés électroniques souhaitées. L'énergie d'échange et de corrélation est approximée par **GGA** comme suit:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|] d^3\mathbf{r} \quad (\text{II-47})$$

$\epsilon_{XC}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|]$  Étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient, et si on tient compte du spin, l'équation précédente devient :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int d^3 \epsilon_{XC}^{GGA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla\rho \uparrow, \nabla\rho \downarrow] \quad (\text{II-48})$$

Il existe plusieurs versions de **GGA** dans lesquelles les fonctionnelles **GGA** sont implémentées de deux manières: la première procédure est purement empirique, nécessite une interpolation numérique des résultats expérimentaux obtenus, la seconde procédure permet

des fonctionnelles basées sur les principes de la mécanique quantique. Parmi ces versions, la version Perdew-Burk-Ernzerhof [23], qui a présenté une version étendue sans paramètres empiriques. Il est caractérisé par une densité électronique locale et un gradient de premier et second ordre contenus dans l'élément de renforcement.

Malgré l'efficacité de l'approximation **GGA**, mais ces résultats sont souvent peu fiables, ils ne peuvent toujours pas calculer la largeur des bandes interdites, ce qui signifie que la **DFT** ne traite pas les états excités, c'est-à-dire que l'approximation de gradient généralisée ne prend pas en compte la discontinuité du potentiel d'échange-corrélation

### II .5.3.Approximation du gradient généralisé avec la correction de d'Hubbard (GGA+U)

Les approximations précédentes sont limitées, et elles ne sont pas suffisantes pour améliorer systématiquement le traitement de l'échange et de l'énergie associée. Ce problème existe toujours dans certains matériaux à électrons très limités (orbitales **d** ou **f**), tels que les oxydes de métaux de transition. Ce problème peut être résolu en utilisant une méthode suggérée, la méthode est **GGA + U**, le principe est d'ajouter l'hamiltonien, l'hamiltonien définit le type Hubbard entre les atomes fortement liés (dit type Hartree) l'interaction Coulomb entre. Dans un champ moyen adapté aux orbitales d ou f, en plus d'ouvrir les vides de ces matériaux, cela peut non seulement corriger les erreurs **DFT**.

De plus, il est montré que la méthode **DFT + U** [24] considère l'anisotropie orbitale de l'interaction coulombienne, ce qui conduit à la description de l'influence de la polarisation orbitale, qui joue un rôle important dans l'anisotropie magnétique.

### II .5.4.Approximation de la densité spin locale (LSDA) :

Compte tenu de la polarisation de spin, la généralisation du **LDA** conduit au **LSDA**. L'introduction du spin consiste à considérer deux populations  $\rho(\uparrow)$  et  $\rho(\downarrow)$  dans la matrice de densité. Utilisez ensuite ces deux fonctions pour décrire le système et  $\epsilon_{xc}$ . Dans cette approximation, l'énergie liée à l'échange est définie par [25, 26] :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho(\uparrow), \rho(\downarrow)] = \int \epsilon_{xc}(\rho(\uparrow)(r), \rho(\downarrow)(r)) \rho(r) dr \quad (\text{II-49})$$

Où  $\epsilon_{xc}(\rho \uparrow(\mathbf{r}), \rho \downarrow(\mathbf{r}))$  est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène.

### II .5.5.Approximation de Hedin et Lunqvist :

L'approximation de Hedin et Lunqvist [27] est plus utilisée pour déterminer séparément les termes d'échange et de corrélation. Ainsi, le terme d'échange est donné par :

$$\epsilon_x = -\frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2\rho)^{1/3} = -\frac{3e^2}{4\pi a r_s} \quad (\text{II-50})$$

où :

$r_s$  :Est le paramètre d'un gaz d'électrons vérifiant la condition.

$$\frac{4\pi}{3} (r_s a_b)^3 = \frac{1}{\rho(r)} \quad (\text{II-51})$$

Le terme du potentiel d'échange prend la forme suivante :

$$V_x(r_s) = \epsilon_c(r_s) - \frac{d\epsilon_x(r_s)}{dr} = \frac{4}{3}\epsilon_s(r_s) \quad (\text{II-52})$$

L'énergie de corrélation de Hedin-Lunqvist est exprimée comme :

$$\epsilon_c(r_s) = -\frac{Ce^2}{2} \left[ (1+x^3) \log\left(1+\frac{1}{x}\right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (\text{II-53})$$

Le potentiel de corrélation est donné par :

$$V_c(r_s) = \epsilon_c(r_s) - \frac{r_s d\epsilon_c(r_s)}{dr_s} = -\frac{Ce^2}{2} \log\left(1+\frac{1}{x}\right) \quad (\text{II-54})$$

### II .5.6.Approximation de Ceperley et Alder :

Dans cette approximation l'énergie  $\epsilon_x[\rho(\mathbf{r})]$  est considérée comme étant l'énergie de Dirac : [28]

$$\epsilon_x[\rho(\mathbf{r})] = -C_x(\rho(\mathbf{r}))^{1/3} \quad (\text{II-55})$$

Avec :

$$C_x = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II-56})$$

Ce qui donne :

$$V_x = \frac{1}{4\pi} (3\pi^2 \rho(\mathbf{r}))^{1/3} \quad (\text{II-57})$$

L'énergie de corrélation  $\epsilon_x[\rho(\mathbf{r})]$  est paramétrée par Perdew et Zunger [29] par l'estimation exacte de Monte-Carlo

### II .5.7.Approximation LSDA et GGA avec polarisation de spin (SGGA):

Pour les systèmes magnétiques, la densité électronique dépend de Spin ( $\uparrow$  et  $\downarrow$ ) différents, ce qui signifie respectivement Rotation positive et négative). La densité de spin locale se rapproche du **LSDA** (spin local Utilisez ensuite l'approximation de la densité. L'énergie échangée et associée est donnée par L'expression suivante dépend de l'introduction ou non d'une correction de gradient (II-58) Et (II-59)

Avec le potentiel local  $V_{x\alpha}$ :

$$V_{x\alpha} = \frac{3}{4} \alpha \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II-58})$$

Et :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{e-n}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{X\alpha}^{LDA}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II-59})$$

Donc :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int d^3 \varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla \rho \uparrow, \nabla \rho \downarrow] \quad (\text{II-48})$$

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho(\uparrow), \rho(\downarrow)] = \int \varepsilon_{XC}(\rho \uparrow(\mathbf{r}), \rho \downarrow(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II-49})$$

Pour les états polarisés en spin, il existe une fonctionnalité différente de celle de Perdew et al. [10]. comme Von Barth et Hedin [30]

## II .6.Résolution de l'équation de Kohn- Sham(K S):

La résolution des équations de Kohn-Sham nécessite le choix de la base de fonctions d'onde, qui peuvent être considérées comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham écrites en quatre:

$$\psi_j(\mathbf{r}) = \sum C_{j\alpha} \varphi_j \quad (\text{II-60})$$

Parmi eux:  $\varphi_j(\mathbf{r})$  est la fonction de base et l'est la fonction étendue.

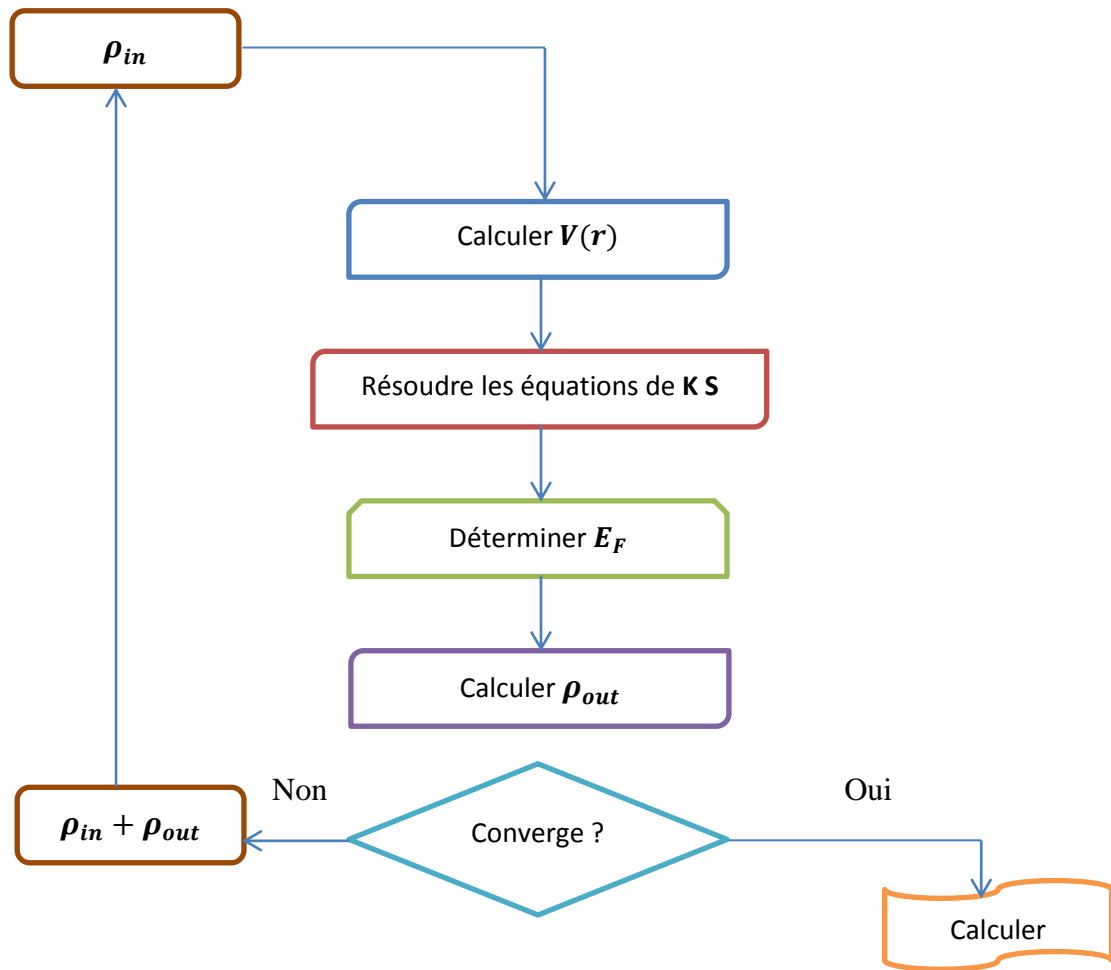
Puisque l'énergie totale est variable dans le **DFT**, la solution auto-cohérente de l'équation La somme de **KS** est égale à ce qui détermine l'orbite occupée, réduisant ainsi l'énergie dans la plus grande mesure Tout. Le calcul peut être simplifié en résolvant l'équation **KS** du point de symétrie dans la première zone de Brillouin. La solution a été complétée de manière itérative de la manière suivante: Utilisez le cycle d'itération auto-cohérent illustré par l'organigramme

de la Figure II.2 nous Commencez par injecter la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire

$$(\mathbf{H} - \epsilon_j \mathbf{S}) \mathbf{C}_j = \mathbf{0} \quad (\text{II-61})$$

$\mathbf{H}$  représente la matrice hamiltonienne et  $\mathbf{S}$  représente la matrice de recouvrement. Ensuite, utilisez le vecteur de caractéristiques pour établir une nouvelle densité de densité de charge. En utilisant l'équation à long terme de la densité de charge totale, vous pouvez passer La somme de toutes les pistes occupées. Si les résultats du calcul sont incohérents, on mélange les deux densités  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  ensemble Suivant:

$$\rho_{in}^{j+1} = (1 + \alpha) \rho_{in}^j + \rho_{out}^j \quad (\text{II-62})$$



**Figure II. 2:** Le Calcul self consistant de la fonctionnelle de densité.[5, 6]



### Reference

1. Born, M. and R. Oppenheimer, *Zur Quantentheorie der Molekeln*. Annalen der Physik, 1927. 389(20): p. 457-484.
2. Hartree, D.R. *The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods*. in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 1928. Cambridge University Press.
3. Fock, V., *Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems*. Zeitschrift für Physik, 1930. 61(1-2): p. 126-148.
4. Schrodinger, E., *Quantisierung als Eigenwertproblem*. I and II," Annalen der Physik, 1926. 79: p. 361.
5. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*. Physical Review, 1964. 136(3B): p. B864-B871.
6. Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Physical Review, 1965. 140(4A): p. A1133-A1138.
7. Fock, V., *Self consistent field (mit Austausch für Natrium)*. Zeitschrift für Physik, 1930. 62(11-12): p. 795-805.
8. Slater, J.C., *Atomic Shielding Constants*. PHYSICAL REVIEW JOURNALS ARCHIVE, 1930. 36: p. 57.
9. Pauli, W., *The Connection Between Spin and Statistics*. PHYSICAL REVIEW JOURNALS ARCHIVE, 1940. 58: p. 719.
10. Thomas, L.H., *The calculation of atomic fields*. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 1927. 23(05): p. 542-548.
11. Fermi, E., *Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente*. Zeitschrift für Physik, 1928. 48(1-2): p. 73-79.
12. Perdew, J.P. and M. Levy, *Physical content of the exact Kohn-Sham orbital energies: band gaps and derivative discontinuities*. Physical Review Letters, 1983. 51(20): p. 1884.
13. Schlüter, L.J.S.a.M., *Density-Functional Theory of the Energy Gap*. PHYSICAL REVIEW LETTERS, 1983. 51: p. 1888.
14. Ceperley, D.M. and B.J. Alder, *Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*. Physical Review Letters, 1980. 45(7): p. 566-569.

15. Becke, A.D. and E.R. Johnson, *A simple effective potential for exchange*. The Journal of Chemical Physics, 2006. 124(22): p. 221101.
16. Tran, F. and P. Blaha, *Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential*. Physical Review Letters, 2009. 102(22): p. 226401.
17. Becke, A.D. and M.R. Roussel, *Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model*. Physical Review A, 1989. 39(8): p. 3761-3767.
18. Reuss, A., *Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle*. ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics/Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik, 1929. 9(1): p. 49-58.
19. Wigner, E., *On the Interaction of Electrons in Metals*. Physical Review, 1934. 46(11): p. 1002-1011.
20. Perdew, J.P., *Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas*. Physical Review B, 1986. 33(12): p. 8822.
21. Kohn, W., *I; L. Hedin and B. Lundqvist*. J. Phys. C, 1971. 4: p. 2064.
22. Perdew, J.P. and W. Yue, *Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation*. Physical Review B, 1986. 33(12): p. 8800-8802.
23. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]*. Physical Review Letters, 1997. 78(7): p. 1396-1396.
24. Dudarev, S.L., et al., *Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study*. Physical Review B, 1998. 57(3): p. 1505-1509.
25. P.M.Marcus, *intrnasionnal journal of quntum chemistry* 1967. 1(6): p. 567.
26. N. Elyashar and D.D. koelling, *PHYSICAL REVIEW B*  
*covering condensed matter and materials physics*. Effect of non-muffin-tin terms on the electronic structure of transition metals: Niobium, 1976. 13(12): p. 5362.
27. Hedin, L. and B.I. Lundqvist, *Explicit local exchange-correlation potentials*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1971. 4(14): p. 2064.
28. Dirac, P.A., *Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom*. Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 1930. 26(3): p. 376.
29. Perdew, J.P. and A. Zunger, *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*. Physical Review B, 1981. 23(10): p. 5048.

30. Von Barth, U. and L. Hedin, *A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i.* Journal of Physics C: Solid State Physics, 1972. 5(13): p. 1629.

Chapitre III  
La Méthode de Calcul  
FP-LMTO

### III .1.Introduction :

Les derniers développements dans le calcul de la structure électronique des atomes, des molécules et des électrons Le solide montre que nous pouvons prédire les propriétés physiques et Les produits chimiques dans le système à particules multiples sont fiables et n'ont pas besoin d'être surévalués. De Un moyen important de fournir des informations utiles sur les systèmes continus Trouvez la méthode **LMTO** (piste de muffin linéaire) qui sera utilisée dans nos travaux. Dans Le potentiel auto-cohérent utilisé dans cette méthode est basé sur l'approximation de densité locale (**LDA**) est utilisé pour calculer l'échange et l'énergie associée utilisée dans la théorie Densité fonctionnelle (**DFT**).

Historiquement, la méthode **MTO** (muffin tin track) est utilisée depuis longtemps Calculez la structure électronique du condensat ab-initio.Au fil des années, plusieurs méthodes (**MTO**) ont été conçues et développées. Le but ultime est de trouver une méthode précise, fiable et efficace pour calculer la structure de bande et les performances du cristal. Du fait de l'augmentation rapide des méthodes de calcul et du développement des codes de calcul, la méthode ab-initio des structures électroniques peut faire face à des problèmes de plus en plus complexes étroitement liés à des applications avec une précision suffisamment élevée.

Au cours des trois dernières décennies, la méthode de l'orbite linéaire de muffin-étain (**LMTO**)[1, 2] est devenue l'une des méthodes les plus couramment utilisées dans les calculs de structure électronique. Afin d'augmenter le nombre de systèmes auxquels la méthode **LMTO** peut être appliquée, y compris les systèmes à faible symétrie, de nombreuses techniques ont été développées [3, 4], parmi lesquelles on a trouvé **FP-LMTO** (Full Potential Energy Linear Muffin Tin Orbital). Il existe deux caractéristiques de cette méthode:

- En utilisant la fonction centrale atomique de base définie par le moment atomique, la fonction est construite en dehors de la fonction de Hankel.
- Utilisez des améliorations pour introduire des détails atomiques dans les fonctions de base près de chaque noyau.

En général, la raison de cette méthode est d'établir une fonction de base très similaire à la fonction d'onde précoce. Pour la méthode (**LMTO**), si l'approximation de la sphère atomique (**ASA**) est utilisée, le solde doit être positif. Le potentiel électrique de l'électron est modélisé par la superposition du potentiel électrique sphérique à l'intérieur des sphères qui se chevauchent. Dans le cas de l'application de ce type d'approximation, la méthode (**LMTO-**

**ASA**) peut être considérée comme la méthode la plus efficace pour résoudre l'équation fonctionnelle de densité avec une précision assez élevée. Cependant, le potentiel total (**FP**: Tout-Puissant) dépasse (**ASA**); cela est dû aux changements d'énergie totale associés à la déformation des phonons et à la relaxation atomique, en particulier autour de la surface ou des impuretés. Puisque l'énergie associée à cette déformation n'est pas fiable, Le problème du calcul des forces sur les atomes ne s'est même pas posé.

Cependant, la force est une condition nécessaire dans le calcul. Afin d'améliorer l'efficacité, la fonction de base de la méthode (**LMTO**) est modifiée pour rendre l'ensemble de base plus petit et la charge de travail d'intégration numérique de la matrice de matrice potentielle est faible.

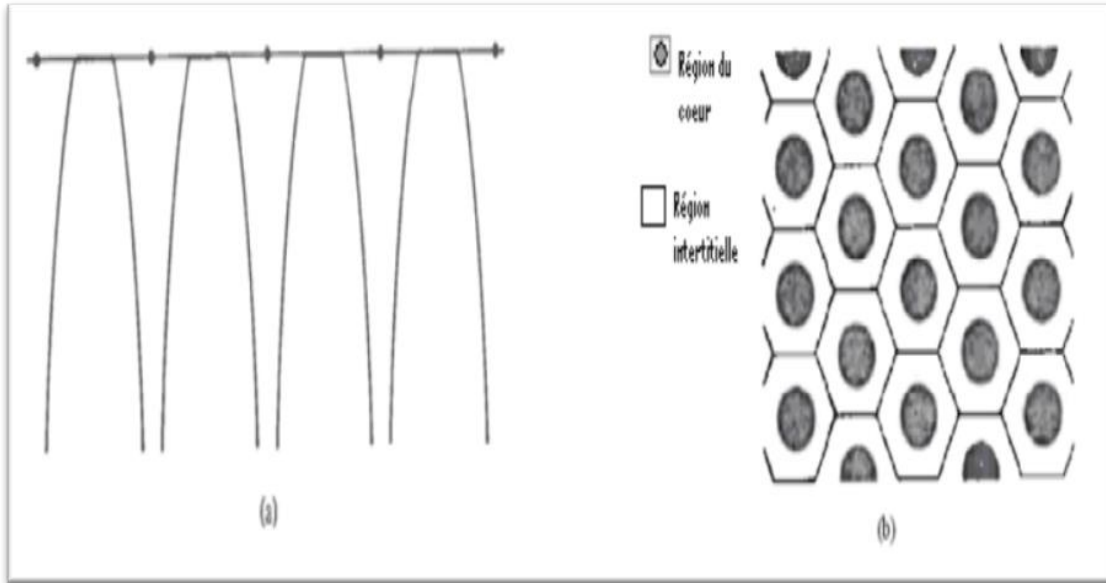
Dans le même temps, en raison du développement des constantes, le processus d'amélioration doit être redéfini. La structure ne peut pas être utilisée pour les fonctions modifiées. Par exemple, Methfessel [5] a Développer la méthode **FP-LMTO** en considérant la fonction de lissage Henkel "fonction de Hankel lisse améliorée", joue le rôle de fonction d'enveloppe Méthode **LMTO**. D'autre part, Savrasov[6] estime que la fonction de Hankel a Introduisez la transformée de Fourier pour calculer la zone interstitielle. La généralisation de **FP** à **ASA-LMTO** a été utilisée avec succès dans les calculs Différentes propriétés des solides: structure d'équilibre[7, 8] , dynamique de réseau [9, 10], Interaction électron-phonon[11, 12] , magnétisme[13] et La topologie de la surface de Fermi [14].

### III.2.Approximation de muffin-tin :

La méthode d'approximation muffin-boîte a été introduite principalement pour décrire le potentiel Les cristaux, qui font référence à des sphères atomiques non superposées, décrivent très bien la structure Solides compacts, tels que centrés sur la face, centrés sur un cube ou Briquetage hexagonal de métaux et alliages. Evidemment, dans ces structures Plus précisément, l'espace d'espace restant est petit. Cependant, l'attribut doit Calculer explicitement à côté de la région intérieure de l'atome. Cela se fait de la manière suivante Ondes planes dans la méthode **FP-LAPW** (plan amélioré par linéarisation de potentiel Wave[15] , malgré sa grande précision, reste très coûteux en temps de calcul. avantage Le résultat incontesté de la méthode **LMTO** réside dans sa simple explication et Possibilité

d'effectuer des calculs très rapides. Surtout cette méthode est très appropriée La première description générale des propriétés électroniques solides.

On pense que le potentiel du moule à muffins fournit un ion isolé dans une sphère. Le rayon autour de chaque nœud du réseau est de  $r_0$ , et il est pris comme zéro à d'autres positions (c'est-à-dire constant) (Choisissez  $r_0$  pour être suffisamment petit pour que les sphères ne se chevauchent pas).



**Figure III. 1 :** (a) Potentiel de muffin-tin tracé le long d'une rangée d'ion. (b) Le potentiel de muffin tin est constant (nul) dans les régions interstitielles et représente un ion isolé dans chaque région de cœur[14].

Le potentiel de muffin-tin peut être formellement défini pour tout ( $\mathbf{r}$ ) par :

$$U(\mathbf{r}) = \begin{cases} V(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|), & \text{lorsque } |\mathbf{r} - \mathbf{R}| < r_0 \text{ (région de cœur ou atomique)} \\ V(r_0) = 0, & \text{lorsque } |\mathbf{r} - \mathbf{R}| > r_0 \text{ (région interstitielle)} \end{cases} \quad \text{(III -1)}$$

Où  $r_0$  est inférieur à la moitié de la distance entre voisins; en d'autres termes, la sphère est La figure gravée dans la grille de Wigner-Seitz. Dans ce cas, il y aura des complications Une technique secondaire qui peut être évitée en forçant  $r_0$  à être inférieur à cette distance. Si l'on accepte que la fonction  $U(\mathbf{r})$  disparaisse lorsque son paramètre dépasse  $r_0$ , alors nous pouvons écrire très simplement comme  $U(\mathbf{r})$ .

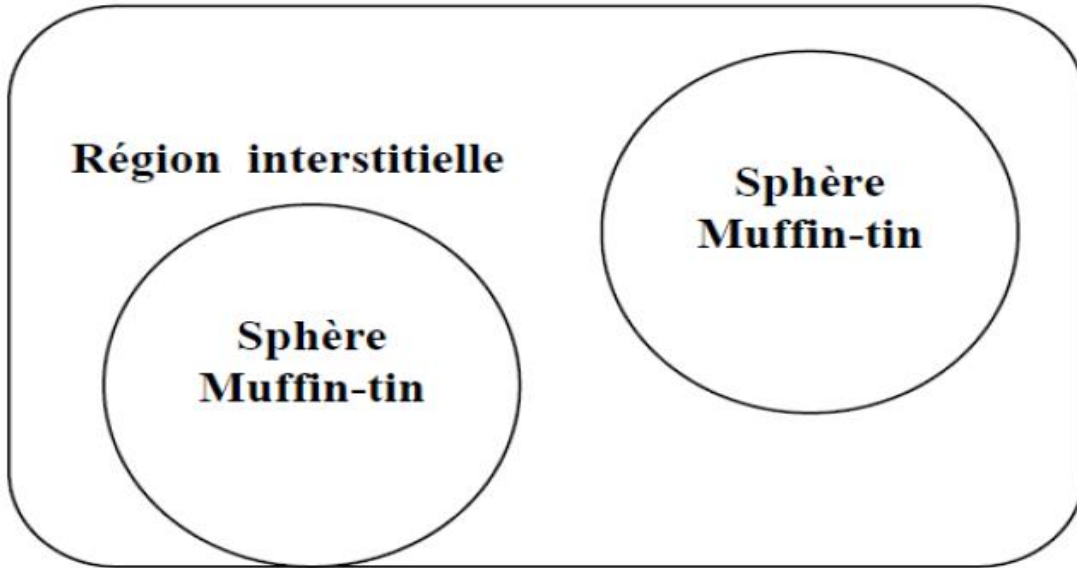
$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} V(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) \quad \text{(III -2)}$$

Ensuite, nous présenterons le développement de la méthode **FP-LMTO**, puis nous La différence avec les autres méthodes (comme la méthode **FP-LAPW**) sera affichée.

Finalement L'approximation Muffin Tin consiste à découpler le cristal en deux régions :

- Des sphères appelées sphère Muffin Tin [16-18] , englobent chaque atome ou le potentiel est supposé a symétrie sphérique.

Des zones interstitielles (**ZI**) ou le potentiel est lisse ou variant très lentement



**Figure III. 2:** Potentiel Muffin-Tin.

### III.3.Instruction de base :

Supposons que l'espace cristallin soit divisé en une sphère atomique centrale et des régions Le reste est la zone de brèche. Augmentation de la densité de charge et du potentiel effectif Grâce à la fonction harmonique sphérique dans la sphère:

$$\rho_{\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) = \sum_L \rho_{l\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) i^l Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \quad \text{(III -3)}$$

$$V_{\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) = \sum_L V_{l\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) i^l Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \quad \text{(III -4)}$$

L'équation de Schrödinger est résolue en termes du principe vibrationnelle :



$$(-\nabla^2 + V - E_{k\lambda})\Psi_{k\lambda} = 0 \quad (\text{III -5})$$

$$\Psi_{k\lambda}(\mathbf{r}) = \sum_{Lk\tau} A_{LK\lambda}^{K\lambda} \chi_{LK\tau}^K(\mathbf{r}) \quad (\text{III -6})$$

Et le problème de la valeur propre est

$$\sum_{LK\tau} (\langle \chi_{L'K'\tau'}^K | -\nabla^2 + V | \chi_{LK\tau}^K \rangle - E_{K\lambda} \langle \chi_{K'L'\tau'}^K | \chi_{LK\tau}^K \rangle) A_{LK\tau}^{K\lambda} \quad (\text{III -7})$$

### III.4. Fonctions de base :

L'espace est divisé en boules de moule à muffins qui ne se chevauchent pas (ou qui se chevauchent légèrement) Le **SR** entourant chaque atome et le reste de la région est la région d'intervalle  $\Omega_{int}$ . À l'intérieur de- La sphère, la fonction de base est représentée par la solution numérique de l'équation La partie sphérique du rayon de Schrödinger est multipliée par les harmoniques Sphère et son dérivé énergétique à un certain niveau d'énergie  $\epsilon_\nu$ .

Dans la zone d'écart où l'écart est fondamentalement constant, L'onde sphérique obtenue à partir de la solution de Helmholtz est la base:

$$(-\nabla^2 - \epsilon)\mathbf{f}(\mathbf{r}, \epsilon) = 0 \text{ Avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne } \epsilon_\nu = k_\nu^2.$$

Surtout dans la méthode **LMTO** standard utilisant l'approximation sphérique Atome (**ASA**), la valeur sélectionnée du  $k_\nu^2 = 0$  Dans le développement de la méthode **LMTO** est utilisé pour toute forme de potentiel électrique (plein potentiel électrique), plusieurs groupes de bases Utilisez généralement kappa pour augmenter le degré de liberté des changements de fonction Les connaissances de base et les derniers développements de la nouvelle technologie **LMTO** évitent cette situation problème. Stratégie générale pour intégrer le plein potentiel dans la clause Le calcul utilise le principe de la variation. Certaines technologies différentes ont été adoptées Développé pour prendre en compte les corrections asphériques dans le cadre de la méthode **MTO**.

Ils intègrent la transformée de Fourier dans la zone interstitielle, Le développement d'harmoniques sphériques au centre de la cellule atomique, Interpolation et calcul direct basés sur la fonction de Hankel Liez étroitement la densité de charge dans la représentation. Dans ces deux arrangements, Manipulez les structures ouvertes, par exemple, les structures en forme de losange sont complexes et Les boules interstitielles sont généralement placées entre les boules atomiques.

Par conséquent, la technique (réponse linéaire **LMTO**) consiste à utiliser Représentation des ondes du plan de Fourier. Une partie de la piste d'onde plane ou d'étain à muffins est définie dans tout l'espace:

$$\chi_{LK\tau}(\mathbf{r}_\tau) = \begin{cases} \Phi_{LK\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) & r_\tau < S_\tau \\ H_{LK\tau}(\mathbf{r}_\tau) & r_\tau > S_\tau \end{cases} \quad (\text{III -8})$$

$\Phi_{LK\tau}^H(\mathbf{r}_\tau)$  :Est construite à partir de la combinaison linéaire  $\Phi_\nu$  et  $\dot{\Phi}_\nu$  avec la condition de l'augmentation du lissage de la sphère

### III.4.1 Sphères muffin-tin :

Les fonctions de base de la méthode **LMTO** s'obtiennent à partir de la somme de BLOCH de ces ondes partielles :

$$\begin{aligned} \chi_{LK\phi}^K(\mathbf{r}_\tau) &= \sum_R e^{iKR} \chi_{LK\tau}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}) \\ &= \Phi_{LK\tau}^{iKR}(\mathbf{r}_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_R e^{iKR} \chi_{LK\tau}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}) \end{aligned} \quad (\text{III -9})$$

L'utilisation du théorème d'addition permet d'avoir la relation suivante :

$$\sum_R e^{iKR} \chi_{LK\tau}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}) = \sum_{L'} J_{L'K'\tau'}(\mathbf{r}_{\tau'}) \gamma_{L'\tau'} S_{L'\tau'L_\tau}^K(K) \quad (\text{III -10})$$

Pour que les constantes de la structure  $S_{L'\tau'L_\tau}^K$  se stabilisent et la valeur de  $\gamma_{L'\tau'} = \frac{1}{s_r(2l+1)}$  on obtient :

$$\chi_{LK\phi}^K(r_{\tau'}) = \Phi_{LKr}^H(r_{\tau})\delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'K'\tau'}(r_{\tau'})\gamma_{L'\tau'} S_{L'\tau'L_{\tau}}^K(K) \quad (\text{III -11})$$

L'utilisation de l'augmentation à l'intérieur de la sphère **MT** montre que :

$J_{LK\tau}(r_{\tau}) \rightarrow \Phi_{LKr}^J(r_{\tau})$ , où  $\Phi_{LKr}^H(r_{\tau})$  est une combinaison linéaire de  $\Phi_{\nu}$  et  $\dot{\Phi}_{\nu}$  avec la condition d'augmentation du lissage vers la sphère.

Alors, les fonctions de base dans la sphère **MT** sont réécrites sous la forme suivante :

$$\chi_{LK\phi}^K(r_{\tau'}) = \Phi_{LKr}^H(r_{\tau})\delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} \Phi_{L'K'\tau'}(r_{\tau'})\gamma_{L'\tau'} S_{L'\tau'L_{\tau}}^K(K) \quad (\text{III -12})$$

Dans la région interstitielle les fonctions de base sont définies comme suit :

$$\chi_{LK\phi}^K(r_{\tau'}) = H_{LKr}^H(r_{\tau})\delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'K'\tau'}(r_{\tau'})\gamma_{L'\tau'} S_{L'\tau'L_{\tau}}^K(K) \quad (\text{III -13})$$

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont

$$\Phi_{LKr}^H(r_{\tau}) = \mathbf{a}_{LKr}^J \phi_{LK\tau}(r_{\tau}, E_V) + \mathbf{b}_{LKr}^J \dot{\phi}_{LK\tau}(r_{\tau}, E_V) \quad (\text{III -14})$$

$$\mathbf{a}_{LKr}^H = +W\{\dot{\phi}_{LK\tau} H_{LK\tau}\} \quad (\text{III -15})$$

$$\mathbf{b}_{LKr}^H = -W[\phi_{LK\tau} H_{LK\tau}] \quad (\text{III -16})$$

$$\mathbf{b}_{LKr}^J = +W[\phi_{LK\tau} H_{LK\tau}] \quad (\text{III -17})$$

$$\mathbf{a}_{LKr}^J = -W[\dot{\phi}_{LK\tau} H_{LK\tau}] \quad (\text{III -18})$$

Avec  $W_{fg} = S^2 (fg - f'g')$  et les coefficients  $a_{LK\tau}$  et  $b_{LK\tau}$  fournissent un lissage similaire avec  $\varphi_{\tau lk}$ .

Les propriétés d'ortho-normalisation sont :

$$\int_0^{S_\tau} \Phi_{vLK\tau}^2(\mathbf{r}) r_\tau^2 d\mathbf{r}_\tau = W[\Phi_{vLK\tau} \dot{\Phi}_{vLK\tau}] = 1 \quad (\text{III -19})$$

$$\int_0^{S_\tau} \dot{\Phi}_{LK\tau}(\mathbf{r}) H_{LK\tau}(\mathbf{r}) r_\tau^2 d\mathbf{r}_\tau = 0 \quad (\text{III -20})$$

### III.4.2 Transformée de Fourier de la Pseudo LMTO :

Cette représentation sera utilisée pour la description des fonctions de base Uniquement dans les régions lacunaires  $\Omega_{int}$ . La partie divergente de la fonction de Hankel est remplacée par une fonction lisse de  $r_R < S_R$ . La fonction régulière sera exprimée par  $\hat{H}_{KRL}^K$  [19].

La représentation du pseudo LMTO  $|\hat{\chi}_{KRL}^K\rangle$  sera définie dans tout l'espace d'après les relations suivantes :

$$\hat{\chi}_{KRL}^K(\mathbf{R}) = \sum_R e^{iKR} \hat{H}_{LK\tau}(\mathbf{r}_\tau - \mathbf{R}) = \sum_G \hat{\chi}_{LK\tau}(\mathbf{K} + \mathbf{G}) e^{i(\mathbf{K} + \mathbf{G})\mathbf{r}} \quad (\text{III -21})$$

Cette représentation est identique avec la vraie somme dans la région interstitielle.

La fonction de Hankel considérée est :  $H_{KL}(\mathbf{r}) = H_{Kl}(\mathbf{r}) i^l Y_{lm}(\mathbf{r})$  d'énergie  $k^2$ , soit Le début est singulier. La transformée de Fourier tridimensionnelle de cette fonction :  $H_{Kl}(\mathbf{r})$  On sait que pour des valeurs plus grandes de  $k$ , le comportement est similaire à  $k^{l-1}$ . Cette La partie divergente de  $(\mathbf{r})$  doit être remplacée par Fonction normale mais fluide. Cette fonction a été choisie pour la transformée de Fourier Convergez rapidement. Dans la méthode de Weyrich [20] (plein potentiel LMTO),

La fonction croissante est la dérivée de la fonction de Bessel  $J_{Kl}$  et de son dérivé d'énergie, donc Sa première dérivée radiale correspond à la fonction de Hankel à la limite Sphère.

La transformée de Fourier converge en  $k^{-4}$ , la dérivée de l'énergie  $J_{kl}(\mathbf{n})$  est Afin que la limite de la sphère ait la même finesse (y compris l'ordre  $\mathbf{n}$ ), elle doit être incluse. C'est fait Problèmes liés à la résolution de l'équation de Poisson [9] . Le changement ici Fourier converge vers la valeur  $k^{-(3+n)}$ , mais la valeur augmente  $(2l + 2n + 3)!!$

Cela montre clairement l'obligation d'éviter de grandes valeurs de n. Le même processus est Utilisé dans la méthode LMTO de Wills [21] . Autrement. Savrasov[4] utilisé Différentes méthodes basées sur la méthode Ewald. La même idée par Methfessel et Mark Schilfgaard[22, 23]. Au lieu de simplement remplacer la partie divergente par  $r < s$ , ils ont considéré la solution de l'équation:

$$(-\nabla^2 - K^2)\hat{H}_{kl}(r) = al \left(\frac{r}{s}\right) e^{-r^2\eta^2 K^2 l \eta^2} i^l Y_{lm}(r) \quad (\text{III -22})$$

La fonction de la partie droite de l'équation de Helmholtz est une fonction Gaussienne décroissante. Le paramètre  $al$  est une constante de normalisation telle que :

$al = \sqrt{\frac{2}{\pi}} (2\eta^2)^{l+3/2} \frac{s^{2l+1}}{(2l-1)!!}$  Le paramètre le plus important est de choisir  $\eta$  comme ceci Par conséquent, lorsque  $r > s$ , la fonction gaussienne est approximativement égale à zéro, et  $\eta$  dépend de 1. Et le rayon  $s$  de la sphère. Par conséquent, la solution est la fonction de Hankel La valeur de  $r$ , c'est une petite fonction régulière de  $r$ , elle est à la fois lisse et Ces dérivées radiales importent peu  $r$ . La fonction peut être calculée comme Aperçu général:

$$\hat{H}_{kl}(r) = \frac{(2S)^{l+1}}{\sqrt{\pi}(2l+1)!!} r_l \int_{0+}^{\eta} \xi^{2l} e^{-r^2+K^2/4\xi^2} d\xi \quad (\text{III -23})$$

Lorsque  $\eta \rightarrow \infty$ , l'intégrale est appelée intégrale de Hankel. Les plus L'important est la transformée de Fourier, qui décroît de façon exponentielle. Son équation est par:

$$\hat{H}_{kl}(r) = \frac{(2S)^{l+1}}{\pi(2l+1)!!} \int_0^{\infty} K^l dK j_l(Kr) \frac{K^l e^{(K^2-k^2)/4\eta^2}}{k^2 - K^2} \quad (\text{III -24})$$

Le pseudo LMTO sont les ondes de Bloch du vecteur d'onde  $k$ , les coefficients de Fourier sont donnés par :

$$\hat{\chi}_{KRI}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = \frac{4\pi S_R^{l+1} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|}{\Omega_c (2l + 1)!! |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 - k^2} e^{\left(\frac{k^2 - |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2}{4\eta_{RI}^2}\right)} Y_L(\mathbf{k} + \mathbf{G}) e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{G})R} \quad (\text{III -25})$$

$\Omega_c$  est le volume de la cellule unitaire. Dans les calculs réels, les paramètres  $\eta_{RI}$  peuvent Choisissez le rapport entre le rapport de la sphère et la solution à partir de la fonction de Hankel, à savoir La valeur d'erreur  $|\delta|$  ne doit pas dépasser **0,03**, ce qui se traduira par le nombre d'ondes planes Lorsque  $l = 2$ , le nombre d'atomes par atome varie entre **150** et **250**, ce qui est nécessaire à la convergence. Afin de Pour les orbitales **s** et **p**, ce nombre est **2** à **3** fois plus petit.

L'échange et les potentiels associés sont déterminés par la transformation utilisée Les éléments des matrices de potentiel de Fourier rapide et d'écart sont évalués explicitement.

### III.5 Fonctions lisses de Hankel de base « Smooth Hankel functions » :

La fonction enveloppe de la méthode **LMTO** standard est Le paramètre d'énergie (généralement) est nul ou négatif multiplié par les harmoniques sphérique. Cette fonction est appelée «fonction de Hankel des solides». Résolution L'équation de l'équation de Schrödinger à potentiel constant est en Si le paramètre de réglage négatif est multiplié par la fonction harmonique sphérique et a Valeur singulière au centre. Le point de changement est Éliminez la singularité. Les fonctions de Henkel sont fluides et analytiques dans toutes les parties espace

Lorsque vous utilisez ce type de fonction pour construire une fondation, les paramètres peuvent être (Doit être sélectionné parmi eux) pour que la fonction devienne une variante non lisse dans les cas suivants En dehors du domaine atomique central. Il y a deux raisons pour accélérer le calcul:

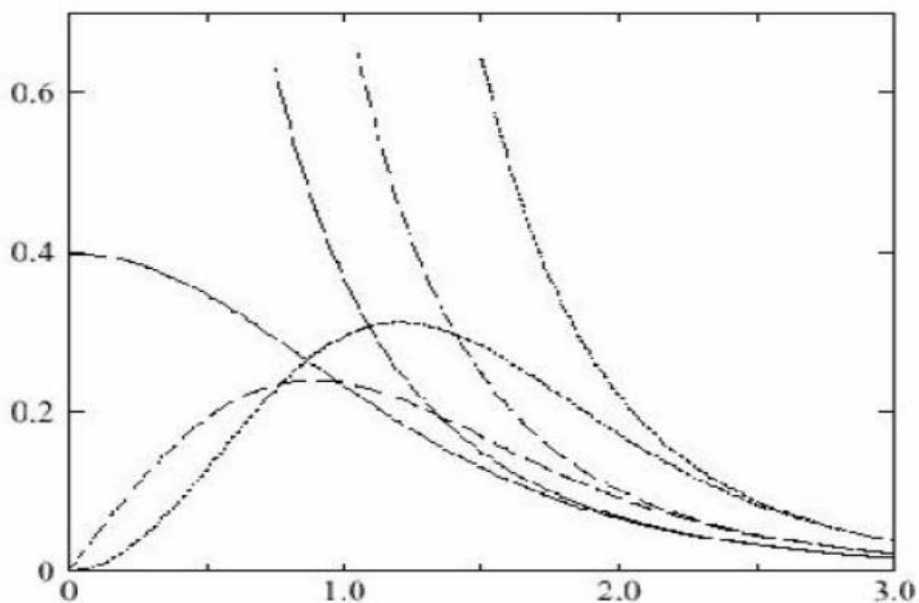
1-La base peut être plus petite.

2-Vous pouvez utiliser une grille plus épaisse pour l'intégration numérique.

**III.5.1 Propriétés de base :**

Dans le cadre de la construction ou de l'exécution de calculs, des informations Convient pour une fonction Hankel fluide [9, 24-26] . Pour les grands rayons, cette fonction Le lissage à chaque moment cinétique est égal à la fonction Hankel standard correspondante, Il montre une décroissance exponentielle proportionnelle à  $exp(-ikr)$  par Le paramètre d'énergie négative  $\epsilon = -k^2$ . Pour les petits rayons, la fonction est courbe et dépasse progressivement la fonction jusqu'à ce qu'elle s'approche finalement de  $l_r$  près de  $r = 0$ . Multipliez par l'harmonique sphérique  $Y_L(\hat{r})$ , le résultat de toutes les parties est le résultat analytique Depuis l'espace. Tout aussi important est  $R_{sm}$ , désigné comme Caractéristiques. Il s'avère que la fonction standard de Hankel et sa variante lisse sont égales où le gaussien  $exp(-r^2/R_{sm}^2)$  est négligeable, c'est-à-dire pour  $r > 3R_{sm}$ , quand  $R_{sm}$  est croissant, la déviation à partir de la fonction standard commence à une grande valeur de  $r$  et la fonction résultante est fortement lissée. Plus précisément, la valeur proche de  $r = 0$  devient plus petite. D'une manière générale, deux Les paramètres individuels déterminent la forme de chaque fonction. Énergie pour Réduit à un grand rayon, le rayon lisse détermine le fonctionnement de la fonction Fortement lisse.

Afin d'optimiser la cardinalité pour un type d'atome donné, deux paramètres Doit être ajusté. Comme réglage de base, ces fonctions combinent les éléments suivants Les avantages des fonctions Henkel et gaussiennes. Près de l'origine, il a un Forme lisse non singulière. Plusieurs lots importants peuvent être évalués Analysez ces fonctions



**Figure III. 3:** Comparaison des fonctions de Hankel standard et lis

Pour  $l = 0$  (lignes continues),  $l = 1$  (tiret) et  $l = 2$  (lignes pointillées). L'énergie  $\epsilon = 1$  et le rayon lisse  $R_{sm} = 1.0$ .

Pour des grands rayons les fonctions lisses et standard coïncident. Près de l'origine, la fonction lisse se courbe graduellement en se comportant comme  $r^l$  tandis que la fonction standard a une singularité proportionnelle à  $\frac{1}{r^{l+1}}$ . [19, 25-27].

### III.5.2 Formalisme des fonctions de Hankel lissées :

La fonction lisse de Hankel est définie comme suit. Généralement, pour un moment cinétique nulle est  $h_0(\mathbf{r}) = e^{-kr}/r$  où  $k$  définit Réduisez la grande lumière. En fonction de  $r = |\mathbf{r}|$  dans l'espace En trois dimensions,  $h_0$  satisfait l'équation:

$$(\Delta + \epsilon)h_0(\mathbf{r}) = -4\pi\delta(\mathbf{r}) \quad \text{(III -26)}$$

Où  $\epsilon = -k^2$  est l'énergie liée à la fonction, la valeur est toujours prise pour être négative.

Par conséquent, la valeur  $(\Delta + \epsilon)$  partout appliquée à  $h_0$  est nulle partout sauf à  $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ , où la fonction Le delta provoque la singularité  $1/r$  de  $h_0$ .

En d'autres termes,  $h_0(\mathbf{r})$  la réponse de l'opérateur  $(\Delta + \epsilon)$  est utilisée pour un terme source spécifique, c'est-à-dire une fonction d'incrément. Change ça En comparant la fonction de Hankel standard et la fonction de Hankel lisse, la forme de la fonction incrémentale est Forme gaussienne infiniment pointue et suspendue à l'extérieur:

$$(\Delta + \epsilon)h_0(\mathbf{r}) = -4\pi g_0(\mathbf{r}) \quad \text{(III -27)}$$

$g_0(\mathbf{r}) = C (r^2 / R_{sm}^2)$ , fonction Pour des valeurs plus grandes de  $r$ , l'approximation douce de Henkel de la fonction standard. Suite Plus petite et atteignant la ligne non négligeable de  $g_0(\mathbf{r})$ , la fonction se plie plus doucement, et Pour  $r \rightarrow 0$ , son comportement est similaire à la constante  $r$ .

La fonction de lissage Hankel est également utilisée pour les moments angulaires Il est proposé d'établir les fonctions de base de l'état  $s, p$ , etc. Ceux-ci peuvent être obtenus



Définissez immédiatement l'opérateur différentiel suivant  $Y_L(-\nabla)$  par application. Cette Polynôme harmonique sphérique  $y(r) = Y_L$  Par exemple, les polynômes de  $x, y$  et  $z$   $C(x^2 - y^2)$ . Utilisez une dérivée partielles  $-\partial x; \partial y$  et  $\partial z$ , notons respectivement  $x, y$  et  $z$ , Obtenez directement l'opérateur requis.

L'opérateur est en La fonction  $\nabla$  donne dipôle, quadripôle, etc., et s'applique également à  $g_0(r)$  pour donner Courbes en dehors de la forme gaussienne. Par conséquent, la fonction de Hankel lisse d'ordre  $L$  sont :

$H_L(r) = y_L(-\nabla) h_0(r)$  Et satisfait l'équation différentielle:

$$(\Delta + \varepsilon)H_L = -4\pi G_L(r) = -4\pi y_L(-\nabla)g_0(r) \quad \text{(III -28)}$$

Plusieurs grands nombres peuvent être calculés pour ces analyses Fonctions, telles que les intégrales qui se chevauchent et les valeurs de probabilité d'énergie Entre deux fonctions quelconques. Ils peuvent également augmenter autour de Point spécifique dans la cellule unitaire [19, 21, 26]

### III.5.3 Les avantages des fonctions enveloppe lisses de Hankel

La première raison d'utiliser les fonctions de base est Hankel estime qu'ils peuvent réduire la taille de l'appareil de base, apportant ainsi des avantages haute efficacité. Pour illustrer ce point, veuillez noter que les fonctions de base du **LMTO** standard ne sont pas incluses. Les meilleurs faits comme base pour représenter des cristaux ou des fonctions d'onde moléculaire.

Le principal problème est qu'ils sont "trop raides" dans la zone de brèche voisine Partie de la boule de moule à muffins dans laquelle ils se trouvent. Fonction Hankel standard Résolvez l'équation de Schrödinger pour obtenir un potentiel constant. En s'approchant du noyau, Le vrai potentiel électrique du cristal n'est pas constant, mais diminue dès que le noyau est attiré

Cette La courbure de la fonction d'onde est égale au potentiel auquel aucune énergie ne devient négative. Cette La fonction d'onde est incurvée à l'extérieur de la sphère **MT**. Profitez des fonctions de Henkel, Cette forme typique est inhérente à chaque fonction de base. Cet

effet peut être apprécié des manières suivantes Vérifiez la manière de combiner les fonctions de base du **LMTO** standard Décrivez la fonction d'onde du cristal.

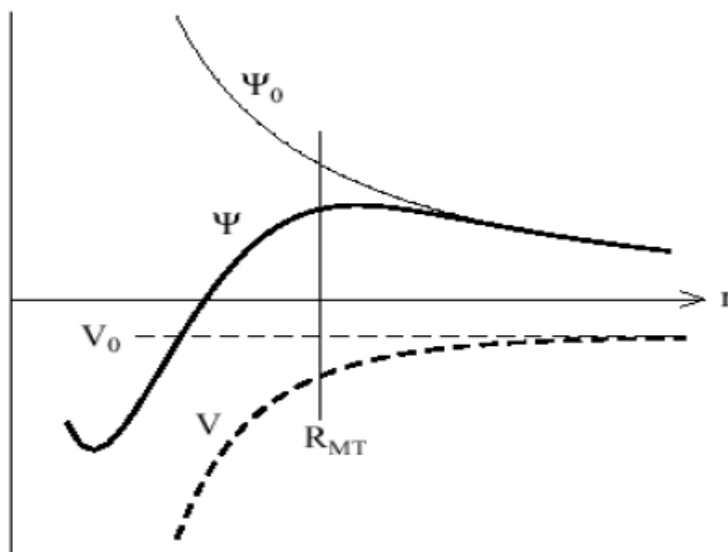
. En règle générale, les paramètres de base doivent inclure Certaines fonctionnalités diminueront lentement, tandis que d'autres diminueront considérablement Soyez plus localisé. Nous utilisons la fonction lisse de Hankel comme fonction d'enveloppe Se comporter correctement, certaines autres fonctionnalités de localisation peuvent être évité de. En fait, le montant du gain dépend du type d'atome. Temporairement S'il y a un angle, la triple base peut généralement être remplacée par une double base.

Les canaux moins importants (tels que l'état  $d$  dans l'atome  $sp$ ) peuvent être décrits comme Une fonction radiale, pas deux. La réduction globale est presque doublée possible. Dans l'étape d'ordre (**N3**), le temps de calcul dans le meilleur des cas est divisé par Huit.

Le deuxième avantage principal de l'utilisation d'une fonction Hankel lisse est La fonction enveloppe du **LMTO** standard est caractérisée par les éléments de matrice [21, 28] Le potentiel d'écart est exprimé selon l'équation suivante:

$$V_{ij}^{IR} = \int \hat{H}_i(r)V(r)H_j(r) dr \quad (\text{III -29})$$

Peuvent être calculés plus efficacement.



**Figure III. 4:** La figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel.

Pour le potentiel constant  $V_0$ , la solution de l'équation de Schrödinger radiale  $\Psi_0$  est une fonction de Hankel standard avec une singularité à l'origine. Lorsque le vrai potentiel  $V$  commence à sentir le potentiel nucléaire attractif, la fonction d'onde correcte  $\Psi$  se courbe au-dessus. Ce comportement commence déjà en dehors du rayon muffin-tin et il est construit dans les fonctions lissées de Hankel [23]

Cela peut être fait en utilisant une fonction Hankel lisse comme fonction d'enveloppe. Par exemple, considérons le silicium avec un rayon de muffin de **2,2 Bohr**. Basé sur Norme LMTO, le lissage ne doit être visible qu'à l'intérieur de la sphère MT, Le rayon de lissage ne doit pas être supérieur à **0,6 à 0,7 Bohr**. En dehors du domaine central, Ensuite, la fonction de Hankel lissée et la fonction de Hankel régulière sont les mêmes en précision acceptable. L'espacement de grille intégré requis est d'environ **0,35 Bohr**. Si la fonction est courbe en dehors de la sphère MT, on trouve Le rayon de lissage de la meilleure fonction de base est d'environ **1,4 Bohr**. Pour ces fonctions, La grille intégrée peut être deux fois la grille d'origine. Par conséquent, les points Grille et montant du calcul divisé par huit.

On peut mentionner que dans l'implémentation finale, les éléments de matrice du potentiel lissé sont actuellement calculés dans l'espace réciproque.

### III.6 Intégrales analytique de deux centres:

Ce qui précède a expliqué comment la fonction de lissage de Henkel aide Évaluez plus efficacement les éléments de la matrice de potentiel d'écart. Dans un Dans le calcul, nous avons également besoin des éléments de la matrice des opérateurs énergétique et cinétique et intégrales qui se chevauchent. Les principaux avantages de la fonction de lissage Hankel, ceci est une analyse et une évaluation de ces points. En fait, Deux centres impliquant ces fonctions et gaussiennes peuvent être obtenus C'est fondamentalement la même chose. L'idée utilisée est l'idée d'égalité de Parseval.

$$\int \hat{f}(r) * \hat{f}_2(r) dr = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \hat{f} * (q) \hat{f}_2(q) dq \quad \text{(III -30)}$$

Et l'expression explicité pour la transformée de Fourier d'une fonction lissées de Hankel  $H_L(r)$  située à certain emplacement  $R$ :

$$\widehat{H}_L(q) = \frac{-4\pi}{\varepsilon - q^2} e^{(\varepsilon - q^2)} y_L(-iq) e^{-iq.R} \quad \text{(III -31)}$$

Ou  $\gamma = R_{sm}^2/4$  Est un quart du carré du rayon de lissage.

Quand deux expressions sont multipliées Le résultat ensemble peut être facilement écrit comme la somme des termes de la même forme La base, plus la puissance supplémentaire produite par la factorisation  $q^2$  de  $y_L(-iq)y_{L'}^*(-iq)$  (Clebesh-Gordan) Donc le facteur de phase est :  $\exp(R_1 - R_2)$ ,

le résultat final est que l'intégrale requise peut être exprimée comme la somme des fonctions Lissez la ligne et évaluez le vecteur reliant les deux positions. Puissance L'ajout de  $q^2$  signifie que la fonction  $\Delta H_L, \Delta^2 H_L \dots$  est également nécessaire. En plus, L'expression résultante des deux intégrales centrales est pour Ajout de fonctions moléculaires et Bloch. La seule différence est Dans l'expression d'analyse finale, Bloch est également remplacé.

En plus de la considération des intégrales de chevauchement, les intégrales impliquant n'importe quelle puissance de l'opérateur de l'énergie cinétique  $-\Delta$  aussi bien que des intégrales de coulomb peuvent être calculées analytiquement de la même manière. [23]

### **III.7 Développement autour d'un site:**

Pour augmenter, il est nécessaire d'augmenter la fonction lisse de Hankel Certains points de la cellule unitaire. Plus loin du centre, la fonction lisse de Hankel est égale à Développement de variantes non lisses et de constantes structurales utilisables Convient aux fonctions standard de Hankel. Donner une fonction sur la balle centrale Par définition.

Il est utilisé près de la balle centrale, par exemple Atomes voisins. Ici, la fonction commence à se plier vers le haut L'explication de la fonction standard n'est pas expliquée.

La façon de résoudre ce problème est la suivante, définissez la fonction gaussienne  $G_{kl}(r)$  Appliquer des opérateurs différentiels aux fonctions :

$$g_0(r) = C \exp\left(\frac{-r}{R_{sm}^2}\right) :$$

$$\mathbf{G}_{KL}(\mathbf{r}) = \Delta^2 \mathbf{y}_L(-\nabla) \mathbf{g}_0(\mathbf{r}) \quad (\text{III -32})$$

Il faut construire des polynômes bi- orthogonaux à ces fonctions, c'est à dire, un ensemble de polynômes  $\mathbf{P}_{KL}(\mathbf{r})$  avec la propriété suivante:

$$\int \mathbf{G}_{KL}(\mathbf{r}) \mathbf{P}_{K'L'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{KK'} \delta_{LL'} \quad (\text{III -33})$$

En fait, il s'avère  $\mathbf{P}_{KL}(\mathbf{r})$  qu'est juste  $\mathbf{G}_{KL}(\mathbf{r})$  divisé par  $\mathbf{g}_0(\mathbf{r})$  multiplier par une constante standardisation. Formez n'importe quelle fonction  $\mathbf{f}(\mathbf{r})$  comme la somme de  $\mathbf{P}_{KL}$ , chaque coefficient doit être calculé par l'intégrale de  $\mathbf{f}(\mathbf{r})$  et le Gauss correspondant:

$$\mathbf{f}(\mathbf{r}) = \sum_{KL} A_{KL} \mathbf{P}_{KL}(\mathbf{r}) \quad (\text{III -34})$$

Ou :

$$A_{KL} = \int \mathbf{f}(\mathbf{r}) \mathbf{G}_{KL}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{III -35})$$

Une fois tronquée à une valeur  $\mathbf{K}$  plus petite, l'expansion deviendra plus grande Plus précis que la série Taylor. Parce que l'expansion converge doucement vers  $\mathbf{f}(\mathbf{r})$  dans  $\mathbf{g}_0(\mathbf{r})$  est plus large que la portée des autres termes inclus. Quand  $\mathbf{f}(\mathbf{r})$  est un Lissez la fonction Hankel n'importe où dans l'espace et intégrez les coefficients définis L'expansion peut se faire par analyse pour assurer le développement local requis.

Utilisé à différentes étapes de développement pour augmenter la fonctionnalité enveloppe. Veuillez noter qu'au cours de ce processus, deux paramètres distincts affectent Exactitude de l'expression. En sélectionnant les valeurs de coupure pour les éléments suivants  $\rho_{max}$  Dans l'expression, la fonction radiale est exprimée sous la forme d'un polynôme de  $\rho_{max}$ . Ligne Étendez-le avec précision et déterminez-le en lissant le rayon de projection  $\mathbf{R}_{sm}$  Gauss  $\mathbf{G}_{kL}$  Lorsque le choix de  $\mathbf{R}_{sm}$  est large, vous pouvez La plus grande partie de l'espace, mais ne sera pas globalement précise pour la même valeur  $\rho_{max}$  Choisissez généralement  $\mathbf{R}_{sm}$  autour d'un tiers du rayon du muffin Expansion raisonnable du champ de muffins.[23]

### **III.8 Augmentation dans la méthode FP-LMTO:**

Nous allons décrire les procédures de l'augmentation utilisée dans la méthode. En général, la pseudo-formulation et le potentiel de développement sont deux approches concurrentielles pour présenter des détails atomiques présents dans la fonction d'onde près du noyau.

Si un pseudo potentiel est utilisé, elle est implicite: complètement les fonctions lisses sont traitées pendant le calcul, les fonctions d'onde réelles peuvent être d'une manière simple de ces derniers. Dans le permet de puissance, les fonctions de base sont explicitement construites pour indiquer le changeur de caractères et l'oscillateur près de l'atome. Dans la première étape, la chambre est divisée en deux régions, la zone des balles atomiques et la zone interstitielle.

Dans chaque région interstitielle, les fonctions de base sont égales aux «fonctions de manutention», qui sont des fonctions douces de Hankel dans notre cas.

Dans chaque sphère atomique, chaque fonctionnel Enveloppe est remplacé par une solution numérique Schrödinger Equation. Spécifiquement, dans la méthode linéaire [15, 22, 28], les solutions numériques de l'équation des Schrödinger dans un potentiel sphérique et ses dérivés d'énergie sont combinées pour monter la fonction d'enveloppe à la limite de la sphère.

Lors de la comparaison des deux approches, le maintien de la norme de la pseudo-formulation possible [19, 27] avec un certain nombre d'avantages, une fois que l'effort initial est terminé pour construire un pseudo potentiel. Les coupes du moment angulaire sont généralement faibles et il est facile d'obtenir une expression de force.

En raison de la complexité de la procédure d'augmentation, il est souvent difficile de dessiner un théorème de force valide. En pratique, les approches d'augmentation et de surnom potentiel ont une similitude. Les deux méthodes développent une fonction basée sur la réglementation établie à partir d'un moment angulaire autour des différents sites, exploitant ainsi les différents composants du moment angulaire de manière indépendante.

### **III.9 Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MD) :**

Les matrices de chevauchements et l'Hamiltonien sont séparés par les contributions  
Suyvantes :

$$H_{L'K'\tau'LK\tau}^k = H_{L'K'\tau'LK\tau}^{k,MT} + H_{L'K'\tau'LK\tau}^{K,NMT} + k^2 O_{L'K'\tau'LK\tau}^{k,INT} + V_{L'K'\tau'LK\tau}^{k,INT} \quad (\text{III -36})$$

$$O_{L'K'\tau'LK\tau}^k = O_{L'K'\tau'LK\tau}^{K,MT} + O_{L'K'\tau'LK\tau}^{k,INT} \quad (\text{III -37})$$

Où le premier terme dans la Matrice **H** représente la contribution de la partie **MT** de l'Hamiltonien d'un électron et le second terme est la correction non muffin-tin dans la région interstitielle et le quatrième terme est l'élément de la matrice du potentiel interstitiel.

La matrice **O** est divisée aussi en contributions à l'intérieur des sphères et des régions interstitielles.

La partie **MT** des matrices de chevauchements et l'Hamiltonien sont définies par les équations suivantes :

$$H_{L'K'\tau'LK\tau}^{K,MT} = \langle \chi_{L'K'\tau'}^K | -\nabla^2 + V^{MT} | \chi_{LK\tau}^K \rangle \Omega_{MT} \quad (\text{III -38})$$

$$H_{L'K'\tau'LK\tau}^K = \langle \chi_{L'K'\tau'}^K | \chi_{LK\tau}^K \rangle \Omega_{MT} \quad (\text{III -39})$$

L'Hamiltonien de la partie **NMT** est donnée par :

$$H_{L'K'\tau'LK\tau}^K = \langle \chi_{L'K'\tau'}^K | V^{NMT} | \chi_{LK\tau}^K \rangle \Omega_{MT} \quad (\text{III -40})$$

La contribution de la région interstitielle est :

$$H_{L'K'\tau'LK\tau}^K = \langle \chi_{L'K'\tau'}^K | H_{LK\tau}^K \rangle \Omega_{INT} \quad (\text{III -41})$$

### III.10 La contribution d'échange et de corrélation :

Le potentiel d'échange et de corrélation en utilisant la **LDA** est différent du potentiel coulombien parce qu'il n'est pas linéaire. A cause de ceci il faut supposer que la partie non sphérique de la densité de charge est petite, c'est-à-dire.

$$\rho_{\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) = \rho_{L=0\tau}(\mathbf{r}_{\tau})Y_{00} + \sum_{L \neq 0} \rho_{L\tau}(\mathbf{r}_{\tau})i^L Y_L(\hat{\mathbf{r}}) = \rho_{\tau}^{sph}(\mathbf{r}_{\tau}) + \delta\rho_{\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) \quad (\text{III -42})$$

Alors ;

$$V^{xc}[\rho_{\tau}(\mathbf{r}_{\tau})] = V^{xc}[\rho_{\tau}^{sph}] + \left. \frac{dV^{xc}}{d\rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} [\delta\rho_{\tau}(\mathbf{r}_{\tau})]^2 \quad (\text{III -43})$$

$$[\delta\rho_{\tau}(\mathbf{r}_{\tau})]^2 = \delta^2\rho_{\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) = \sum_L \delta^2\rho_{L\tau}(\mathbf{r}_{\tau})i^L Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \quad (\text{III -44})$$

Avec les contributions des dérivées radiales et la partie sphérique, le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la relation suivante :

$$V^{xc}(\mathbf{r}_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}^{xc}(\mathbf{r}_{\tau})i^L Y_L(\hat{\mathbf{r}}_{\tau}) \quad (\text{III -45})$$

En utilisant les notations suivantes pour les différentes dérivées des formules de l'approximation de la densité locale.

$$\mu^{xc} = \frac{dV^{xc}}{d\rho}; \eta^{xc} = \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho}; \gamma^{xc} = \frac{d^3V^{xc}}{d^3\rho}$$

### III.11 Les fonctions d'onde :

La fonction d'onde décrite par l'équation (III.40) est donnée comme une expansion pour la méthode **LMTO**, cette fonction est représentée en deux régions, à l'intérieur de la



sphère et dans la région interstitielle. A l'intérieur de la sphère **MT**, elle est représentée comme une expansion à un centre

$$\cdot \psi_{k\lambda}(\mathbf{r}_\tau) = \sum_{LK} A_{LK\tau}^{K\lambda} \phi_{LK\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) - \sum_{LK} S_{LK\tau}^{K\lambda} \phi_{LK\tau}^J(\mathbf{r}_\tau) \quad (\text{III -46})$$

Et dans la région interstitielle la fonction d'onde a la forme suivante :

$$\psi_{k\lambda}(\mathbf{r}_\tau) = \sum_{LK} A_{LK\tau}^{K\lambda} H_{LK\tau}(\mathbf{r}_\tau) - \sum_{LK} S_{LK\tau}^{K\lambda} Y_{l\tau} J_{LK\tau}(\mathbf{r}_\tau) \quad (\text{III -47})$$

Où  $A_{LK\tau}^{K\lambda}$  sont les coefficients vibrationnels du problème de la valeur propre de la méthode **LMTO** et  $S_{LK\tau}^{K\lambda}$  sont leur convolution avec les constantes de la structure, c'est-à-dire :

$$S_{LK\tau}^{K\lambda} = \sum_{L'K'\tau'} S_{L'K'\tau'}^{K\lambda}(K) A_{L'K'\tau'}^{K\lambda} \quad (\text{III -48})$$

### III.12 Calcul de la densité de charge :

La densité de charge comprend deux composantes, la densité de charge totale à l'intérieur de la sphère **MT** et la densité de charge à l'extérieur de la sphère **MT**.

La densité de charge à l'intérieur de la sphère **MT** est donnée comme un développement d'harmoniques sphériques.

$$\rho_\tau = \sum_{L''} \rho_{L''\tau}(\mathbf{r}_\tau) i^{L''} Y_{L''}(\hat{\mathbf{r}}_\tau) \quad (\text{III -49})$$

De la même manière pour la densité de charge à l'extérieur de la sphère **MT**. Afin de calculer la densité de charge, il faut calculer les intégrales suivant la zone de Brillouin  $\hat{T}_{L'K'LK}^{\tau(i)}$  en utilisant les propriétés de transformation des coefficients vibrationnels, ces intégrales sont réduites à des intégrales irréductibles de la zone de Brillouin, par exemple.

$$\hat{T}_{L'K'LK}^{\tau(i)} = \sum_{K\lambda} 2f_{K\lambda} A_{L'K'\tau}^{K\lambda*} B_{LK\tau}^{K\lambda} \quad (\text{III -50})$$

Puis ils sont symétrisés suivant le groupe cristallin d'après l'équation suivante :

$$\hat{T}_{lmK'lK}^{\tau(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m'm_1}^{l*}(\gamma) \tilde{T}_{l'm_1K'lm_2k}^{\tilde{g}^{-1(i)}(\gamma)} \quad (\text{III -51})$$

### III.12.1 Densité du cœur :

D'après Mattheiss, la densité du cœur [29] est une superposition de densités atomiques  $\rho^c$  obtenues à partir des solutions de l'équation de Schrödinger (Dirac) pour les niveaux de cœur. Elle s'écrit comme suit :

$$\tilde{\rho}_{\tau_0}^c(\mathbf{r}_{\tau_0}) = \sum_{R\tau} \rho_{\tau\tau}^c(\mathbf{r}_{\tau_0} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau} + \boldsymbol{\tau}_0) = \rho_{\tau_0}^c(\mathbf{r}_{\tau_0}) + \sum_{R\tau} \rho_{\tau}^c(\mathbf{r}_{\tau_0} - \boldsymbol{\Delta}) \quad (\text{III -52})$$

$\boldsymbol{\Delta} = \mathbf{R} + \boldsymbol{\delta}$  et  $\boldsymbol{\delta} = \boldsymbol{\tau} - \boldsymbol{\tau}_0$ , Aussi elle peut s'écrire en termes d'expansion en harmoniques Sphériques

$$\tilde{\rho}_{\tau_0}^c(\mathbf{r}_{\tau_0}) = \sum_L \tilde{\rho}_{l\tau_0}^c(\mathbf{r}_{\tau_0}) i^l Y_L(\hat{\mathbf{r}}_{\tau_0}) \quad (\text{III -53})$$

### III.13 Harmonique sphériques :

L'harmonique sphérique  $Y$  est une fonction propre de la partie angulaire de l'équation de Laplace qui est définie comme suit :

$$Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \alpha_{lm} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (\text{III -54})$$

Qui est ortho-normalisée dans une sphère  $S$

$$\int Y_{lm'}^*(\hat{r})Y_{lm}(\hat{r})d\hat{r} = \delta_{l'l}\delta_{m'm} \quad (\text{III -55})$$

Et  $P_l^m$  sont des polynômes de Legendre augmentés tandis que  $\alpha_{lm}$  sont des coefficients de normalisation, l'expansion de deux harmoniques sphériques sont données par :

$$Y_{L'}^*(\hat{r})Y_L(\hat{r}) = \int C_{L'l}^{L''} Y_{L''}(\hat{r}) \quad (\text{III -56})$$

Ou :

$$C_{L'L}^{L*} = \int Y_{L'}(\hat{r})Y_{L''}(\hat{r})Y_L^*(\hat{r}) d\hat{r} \quad (\text{III -57})$$

Sont des coefficients de Gaunt. Ils sont égaux à zéro à moins que

$$m - m' \text{ Et } l'' = |l - l'|, |l - l'| + 2 \dots, l + l'.$$

Les relations suivantes soient valables :

$$C_{l'm'lm}^{l''m-m'} = C_{l'm-m'tm}^{l'm'} = (-1)^{m-m'} C_{lml'm'}^{l''m'-m} \quad (\text{III -58})$$

### III.14 Le cycle auto-cohérent :

Nous avons utilisés dans nos calculs le code LMTART [15] basé sur la méthode **FP-LMTO** développée par Anderson [28] L'algorithme de la figure II. Résume les différentes étapes du cycle itératif. La première étape consiste à utiliser une densité et des fonctions d'ondes d'essai, issues de la superposition de potentiels atomiques. Le cycle auto cohérent peut alors commencer.

A partir de cette densité de départ à l'intérieure des sphères **MT** et dans les **ZI**, le potentiel est construit par le calcul du potentiel de Hartree  $V_H$  que l'on détermine à partir de l'équation de Poisson et le calcul du potentiel d'échange-corrélation  $V_{xc}$  par une des approximations choisie. L'équation de Dirac est ensuite résolue pour obtenir la densité de cœur.

Le code résout ensuite le problème aux valeurs propres pour obtenir les vecteurs propres et les énergies de bandes. Le calcul du niveau de Fermi permet d'obtenir les nombres d'occupation partielle et d'en déduire la nouvelle densité de charge notée.

La nouvelle énergie totale est comparée avec celle de l'itération précédente, si cette énergie ne vérifie pas le critère de convergence, le calcul se poursuit avec la nouvelle densité, sinon le calcul s'arrête. La procédure de mélange la plus simple des densités électroniques est le mélange linéaire :

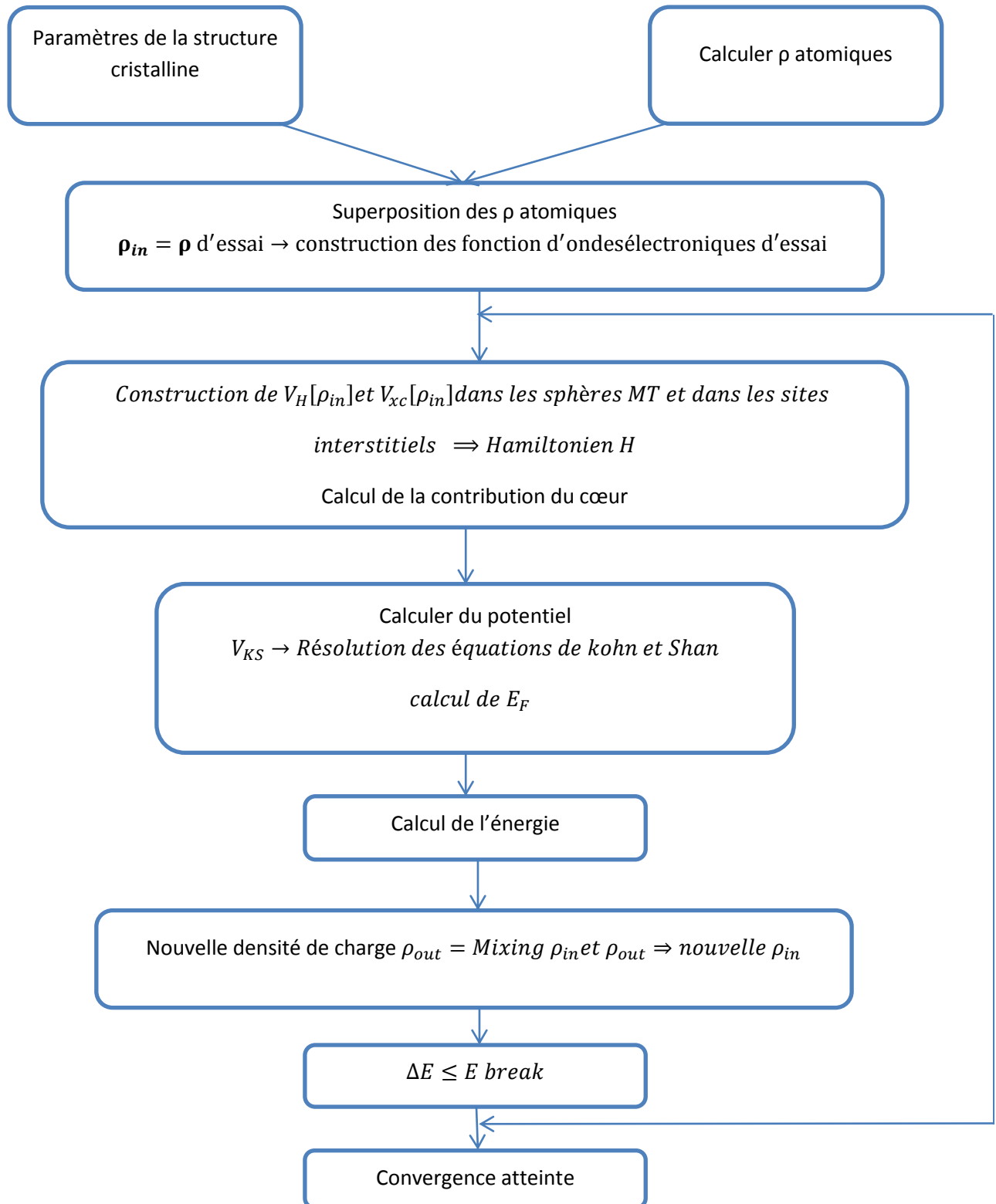
$$\rho_{in}^{m+1} = \alpha \rho_{out}^m = (1 - \alpha) \rho_{in}^m \quad (\text{III -59})$$

**$m$**  : Est le nombre de l'itération.

Et

**$\alpha$**  : Est choisie selon la précision recherchée des calculs.

Si la méthode de convergence est lente en utilisant la procédure du mélange linéaire, on peut adopter la méthode de Broyden [28] qui consiste à utiliser les densités de charge  $\rho_{in}$  pour un nombre d'itérations précédentes donné, pour construire la nouvelle densité optimale.



**Figure III. 5 :** Schéma du cycle auto cohérent du code.[4].

### III.15 Avantages et inconvénients de la méthode LMTO :

Les avantages de déterminer les fonctions de base de la méthode de la **LMTO** comme augmentation des déroutions de Hankel ne sont pas évidentes. Cela conduit à un composant de formalisme et à un grand effort de programmation. Par conséquent, l'avantage de la méthode **LMTO**.

Les fonctions **LMTO** sont construites comme étant similaires aux fonctions vraies du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-tin, c'est-à-dire sphérique intérieur et constant à l'extérieur, la vraie longueur d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions **LMTO**.

Une conséquence de la petite taille de base, les calculs doivent être rapides. De plus, la réduction de la base de la moitié, qui peut économiser sept-huitième machine.

Une autre conséquence de la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandé, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.

Les fonctions enveloppes de la méthode **LMTO**, c'est à dire, les fonctions de Hankel solide, sont plus simple analytiquement. Ceci aide à performer les différentes étapes qui doivent être faites. Finalement, beaucoup de propriétés utiles surviennent parce que ces fonctions sont des propres de l'opérateur de l'énergie cinétique

$-\Delta H_L(r) = \epsilon H_L(r)$  Où  $\epsilon = -K^2$  est une énergie qui caractérise la localisation de la fonction.

En choisissant l'ensemble de base pour un système spécifique. l'intuition chimique peut être utilisée. La base peut être conçue en fonction du problème, elle peut être choisie pour chaque atome séparément, parfois les résultats peuvent être interprétés plus simplement dus aux fonctions de base atome-orienté.

Parmi les caractéristiques partagées par la méthode **LAPW** sont:

L'ensemble de la base de la méthode **LMTO** peut être également bien appliqué à tous les atomes dans la table périodique. en incluant un nouveau type d'atome, aucun effort n'est nécessaire pour construire et examiner un pseudo potentiel approprié.

Comme dans d'autres méthodes de tout-électron, les données concernant les états de cœur sont valides qui ne peuvent être directement fournis dans une formulation pseudo-potentielle. Les quantités relatives sont la densité au noyau et le gradient du champ électrique. En élevant un électron du cœur, les énergies du niveau liaison-cœur peuvent être directement calculées comme une différence de l'énergie totale.

Le premier avantage est la stabilité numérique dans le contexte de résoudre l'équation de Schrödinger. En plus, parce que la fonction séparée est déjà une solution de l'équation.

En tant qu'inconvénient principal, la complexité de l'approche doit être soulignée. En plus du plus grand effort de l'exécution, deux conséquences principales sont comme suit:

En appliquant une méthode utilisant un ensemble de base de la méthode **LMTO**, un nombre de paramètres considérable doit être choisi raisonnablement. Ceci commence par la division de l'espace quand les rayons de la sphère atomique sont définis et le choix de l'ensemble de base. Après cela, un des paramètres de convergence (tels que les moments angulaires de coupures) doivent être indiqués.

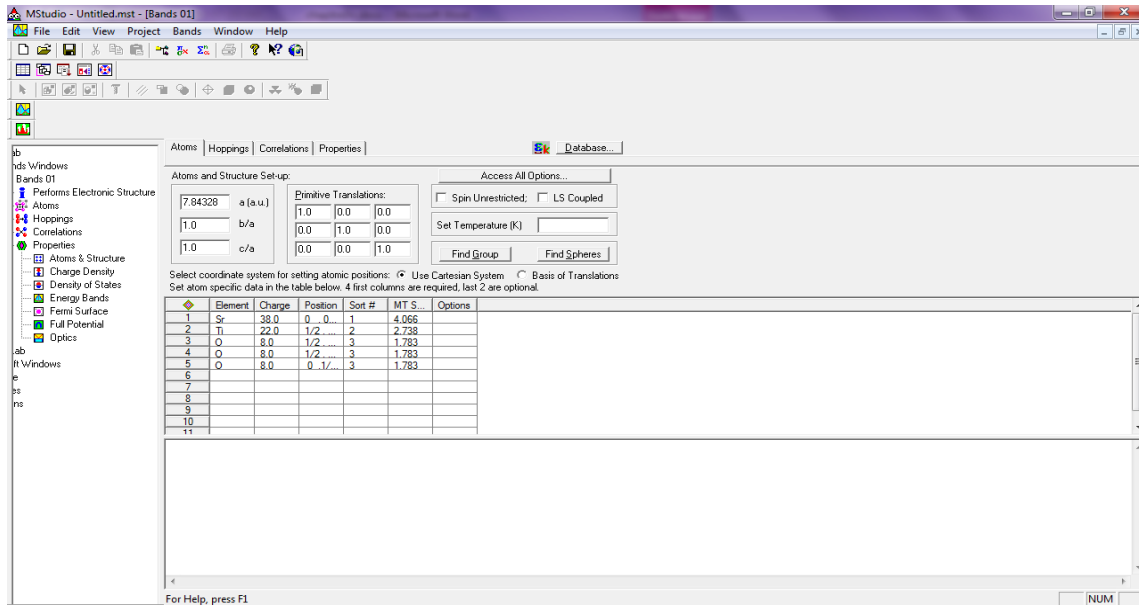
. Dans l'ensemble de base d'onde plane, ceci peut être fait en quelques lignes. Dans l'ensemble de base de la méthode **LMTO**, cette tâche est un projet important de programmation.

### III.16 Le code de calcul Mstudio Mindlab :

**Mindlab** est le premier logiciel scientifique pour les systèmes Windows qui effectue des calculs de structure électronique des solides [30]. Ce programme est créé par une collaboration de « **Université de Californie, Davis** », « **Physical Institute, Moscow** » et « **Department of Physics, New Jersey Institute of Technology** ».

Ce code est une implémentation de la méthode **FP-LMTO** pour le calcul des plusieurs propriétés ; en se basant sur la théorie de la densité fonctionnelle (**DFT**). Le code **Mindlab** utilise des différentes bibliothèques la bibliothèque **BandLab** pour effectuer des calculs de l'énergie totale et la structure de bande

## Chapitre (III) : La méthode de calcul FP-LMTO



**Figure III. 6 :** fenêtre de dialogue Mstudio Mindlab.



### Référence

1. O.K.Andersen, *Simple approach to the band-structure problem*. Solid State Communications  
Volume 13, Issue 2, 15 July 1973, Pages 133-136, 15 July 1973. 13(2): p. 133.
2. Andersen, W.R.L.L.a.O.K., *Minimal basis sets in the linear muffin-tin orbital method: Application to the diamond-structure crystals C, Si, and Ge*. PHYSICAL REVIEW B, 1986. 34(4): p. 2439.
3. G.W. Fernando, B.R.C., M.V. Ramana, H. Krakauer, and C.Q. Ma, *practical method for highly accurate large-scale surface calculation* physical review letters 1986. 56: p. 2299.
4. Savrasov, S.S.a.D., *Full-Potential Linear Muffin-Tin-Orbital Method for Calculating Total Energies and Forces*. PHYSICAL REVIEW B, 1992. 46: p. 12181.
5. Methfessel, M., *Elastic constants and phonon frequencies of Si calculated by a fast full-potential linear-muffin-tin-orbital method*. PHYSICAL REVIEW B, 1988. 38.
6. Savrasov, S.Y., *Linear-response theory and lattice dynamics: A muffin-tin-orbital approach*. PHYSICAL REVIEW B, 1996. 54: p. 16470.
7. Benjamin P. Burton, J.E.O., and Alain Pasturel, *Theoretical calculations of the NiAl-NiTi phase diagram based on first-principles linear-muffin-tin-orbital and full-potential linearly-augmented plane-wave cohesive-energy calculations*. PHYSICAL REVIEW B, 1992. 45(14): p. 7677.
8. Vincenzo Fiorentini, M.M., and Matthias Scheffler, *Electronic and structural properties of GaN by the full-potential linear muffin-tin orbitals method: The role of the d electrons*. PHYSICAL REVIEW B, 1993. 47(20).
9. Weyrich, K.H., *Full-potential linear muffin-tin-orbital method*. PHYSICAL REVIEW B, 1988. 37(17): p. 10269.
10. S. Y. Savrasov, D.Y.S., and O. K. Andersen, *Linear-response calculations of electron-phonon interactions*. physical review letters, 1994. 72(3): p. 372.
11. Fähnle, K.H.a.M., *Full-potential linear-muffin-tin-orbital calculations of the magnetic properties of rare-earth-transition-metal intermetallics. I. Description of the formalism and application to the series RCo5(R=rare-earth atom)*. PHYSICAL REVIEW B, 1996. 53(6): p. 3272.
12. Fähnle, K.H.a.M., *Full-potential linear-muffin-tin-orbital calculations of the magnetic properties of rare-earth-transition-metal intermetallics. II. Nd2Fe14B*. PHYSICAL REVIEW B, 1996. 53(6): p. 3290.

13. P. Uebele, K.H., and M. Fähnle, *Full-potential linear-muffin-tin-orbital calculations of the magnetic properties of rare-earth-transition-metal intermetallics. III. Gd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>Z<sub>3</sub>(Z=C,N,O,F)*. PHYSICAL REVIEW B, 1996. 53(6): p. 3296.
14. Mermin, N.W.A.a.N.D., *Holt, Rinehart and Winston*. Solid State Physics, 1976.
15. Savrasov, S.Y., *Linear-response theory and lattice dynamics: A muffin-tin-orbital approach*. PHYSICAL REVIEW B, 1996. 54(23): p. 16470.
16. Slater, J.C., *Wave Functions in a Periodic Potential*. PHYSICAL REVIEW JOURNALS ARCHIVE, 1937. 51: p. 846.
17. V. L. Moruzzi, J.F.J.a.A.R.W., *Calculated Electronic Properties of Metals-Pergamon Press*. 1978.
18. Weinberger, P., *Electron Scattering Theory for Ordered and Disordered Matter (International Series of Monographs on Physics 78)*. 1990.
19. G. B. Bachelet, D.R.H., and M. Schlüter, *Pseudopotentials that work: From H to Pu*. PHYSICAL REVIEW B, 1982. 26(8): p. 4199.
20. Liu, D.B.a.L., *Form Factors and Ultraviolet Spectra of Semiconductors at High Pressure*. PHYSICAL REVIEW JOURNALS ARCHIVE, 1967. 154(3): p. 627-631.
21. M. A. Gell, D.N., M. Jaros, D. J. Wolford, T. F. Keuch, and J. A. Bradley, *Effects of alloying and hydrostatic pressure on electronic and optical properties of GaAs-Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As superlattices and multiple-quantum-well structures*. PHYSICAL REVIEW B, 1987. 35(3): p. 1196.
22. Bastard, G., *Superlattice band structure in the envelope-function approximation*. PHYSICAL REVIEW B, 1981. 24(10): p. 5693.
23. Casali, M.M.v.S.A., *A Full-Potential LMTO Method Based on Smooth Hankel Functions*. Electronic Structure and Physical Properties of Solids 2000. 535: p. 114-147.
24. Schmidt, E.B.a.M.M.a.W.K.a.P.C., *Nonsingular Hankel functions as a new basis for electronic structure calculations*. Mathematical Physics, 1998. 39(6): p. 3393.
25. Brownstein, R.A.M.a.K.R., *Model effective-mass Hamiltonians for abrupt heterojunctions and the associated wave-function-matching conditions*. PHYSICAL REVIEW B, 1984. 30(2): p. 678.
26. S. R. White, G.E.M., and L. J. Sham, *Effective-mass theory for electrons in heterostructures*. Vacuum Science and Technology, 1982. 21(2): p. 544.
27. Kroemer, Q.-G.Z.a.H., *Interface connection rules for effective-mass wave functions at an abrupt heterojunction between two different semiconductors*. PHYSICAL REVIEW B, 1983. 27(6): p. 3519.

28. Andersen, O.K., *Linear methods in band theory*. Physical Review B, 1975. 12(8): p. 3060-3083.
29. Mattheiss, L.F., *Electronic band properties and superconductivity in  $La_{2-y}XyCuO_4$* . physical review letters, 1987. 58(10): p. 1028-1030.
30. [WWW.physics.ucdavis.edu/mindlab/](http://WWW.physics.ucdavis.edu/mindlab/).

Chapitre IV  
Présentation des  
Résultats  
Et  
Discussion

## V.1.INTRODUCTION

Dans la nature, nous trouvons des solides de différentes compositions avec des propriétés différentes, dont les caractéristiques principales, qui nous diront à l'avance sans autre recherche quelles caractéristiques importantes peuvent être obtenues à partir du matériau donné. En pratique, les pérovskites trouvent un grand nombre d'applications. Le titanate de strontium ( $\text{SrTiO}_3$ ) est l'un des oxydes les plus étudiés du type pérovskite  $\text{ABO}_3$  structures, en raison de sa grande importance technologique. Les propriétés physiques du titanate de strontium ont été largement étudiées pendant plus de **30** années. Ces efforts de recherche ont accumulé une profusion de faits conduisant à une meilleure compréhension de certains phénomènes et une plus grande perplexité pour d'autres (comparer, par exemple, [1] avec [2] et [3]). De nombreux phénomènes intéressants tels que colossal la magnétorésistance, la supraconductivité à haute **T<sub>c</sub>**, la multiferroïcité et la ferroélectricité sont observées dans oxydes complexes. Étant donné que la plupart des oxydes complexes intéressants ont une structure pérovskite,  $\text{SrTiO}_3$  est un point de départ idéal pour leur étude. Il a été largement utilisé pour l'intégration avec d'autres oxydes en hétéro structures. Ces hétéro structures présentent des propriétés intéressantes telles que la thermoélectricité [4], [5] et supraconductivité. [6], [7] De nombreux nouveaux concepts de la matière condensée moderne et de la physique des phases des transitions ont été développées lors de l'étude de ce matériau unique. [8, 9],[10]  $\text{SrTiO}_3$  a des applications dans les domaines de la ferroélectricité, de l'optoélectronique et de la micro-électronique. Il est utilisé comme substrat pour la croissance épitaxiale de supraconducteurs à haute température.  $\text{SrTiO}_3$  présente un très grand diélectrique constant.  $\text{SrTiO}_3$  a trouvé une utilisation dans les commutateurs optiques, à la limite du grain condensateurs à couche barrière, activateurs catalytiques, guides d'ondes, doublage de fréquence laser, haute capacité cellules de mémoire d'ordinateur, capteurs d'oxygène gazeux, semi-conductivité, etc. [11-18]

Le titanate de strontium  $\text{SrTiO}_3$ , l'oxyde  $\text{ABO}_3$  du groupe pérovskite ou **A** et **B** sont des composés chimiques avec des valences et des rayons ioniques différents. La structure et les propriétés de l'oxyde de pérovskite  $\text{ABO}_3$  sont étroitement liées. Combinez des anions et des cations grands et petits [19]. La détermination des caractéristiques structurelles est l'étape la plus importante. Développer d'autres propriétés physiques du matériau. Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode des premiers principes, Il s'agit de la méthode **FP-LMTO** : (piste de moules à muffins linéaires plein potentiel) [20, 21]. Le potentiel dans la fonction harmonique

sphérique augmente, tendant à seulement Dans la zone de gap, elle augmente en transformée de Fourier. La méthode **FP-LMTO** demande beaucoup de temps de calcul.

### V.2.Détail du Calcul:

Dans ce travail nous avons utilisé une méthode **ab-initio** dite que la théorie de la **DFT** [22, 23] dans le cadre de la méthode **FP-LMTO** [24, 25] qui semble un outil bien approprié et très performant pour la détermination des propriétés physiques des matériaux cristallins. Dans notre cas, il s'agit du composé pérovskite **SrTiO<sub>3</sub>** et nous allons nous intéresser à ses propriétés structurales, électroniques (structure des bandes, densités d'états) et magnétiques, implémenté dans le Code de calcul **LMTART** [26, 27] (**Mstudio Mindlab 5.0**). Le potentiel d'échange et de corrélation est calculé par l'approximation de la densité locale (**LDA**) [22, 28, 29] et l'énergie d'échange et de corrélation est déterminée par l'approximation de la densité de spin locale (**LSDA**) [30-32]. Dans cette méthode La maille est divisées en deux régions, les sphères atomiques (dites sphères muffin-tin) (**MT**), centrées sur les noyaux, et la région interstitielle située entre les sphères (**IR**). Le code utilise une base plus complète que d'autres programmes conçus pour le même objectif. Dans les régions (**IR**), les fonctions de base sont présentées par des séries de Fourier. A l'intérieur de la sphère (**MT**), les fonctions de base sont développées dans des combinaisons de fonctions harmoniques sphériques conduisant à une meilleure précision des valeurs propres. La densité de charge est représentée à l'intérieur des sphères muffin tin (**MTS**) par des harmoniques sphériques jusqu'à  $l_{max} = 6$

Les résolutions des équations de Kohn et Sham dans le code **LMTART**. Est effectué en deux étapes : l'initialisation et le cycle auto-cohérent. L'initialisation se présente sous une série de programmes qui génèrent des fichiers d'entrée dans le but de définir une densité de départ, laquelle est utilisée dans le cycle auto-cohérent pour la détermination du potentiel et ainsi que la résolution de l'équation de Schrödinger qui donne les valeurs propres et les fonctions propres. Par suite, une nouvelle densité est générée à partir des fonctions propres calculées. Ce cycle est répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

#### Utilisation du code LmtART :

**Tableaux V.1:** Les valeurs des rayons de la sphère muffin-étain sans contact.

Composé	Sr	Ti	O
Smts (u,a)	3.589	2.738	1.621

### V.3. Etude Propriétés structurales de pérovskite :

La première étape importante du calcul **ab-initio** est de déterminer les propriétés structurales du matériau à étudier. Connaître ces informations nous permet d'accéder à d'autres propriétés physiques à l'avenir. Dans cette partie, il y a le paramètre de grille  $\mathbf{a}_0$ , le module de compression  $\mathbf{B}_0$  (module de masse) et sa dérivée  $\mathbf{B}'$ . Cette recherche nous permet d'être plus stables grâce à la valeur énergétique à l'équilibre.

Les calculs des propriétés structurales matériau pérovskite  $\mathbf{SrTiO}_3$  faits dans le cadre de l'approximation de la densité locale (**LDA**) et l'approximation de la densité locale polarisée en spin (**LSDA**), qui dérivent toutes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) imposent le recours à la méthode **FP-LMTO** décrite antérieurement (**chapitre III**).

Cette première étape est complétée par les calculs des propriétés structurales des composants afin de déterminer : les paramètres de réseaux, les modules de compressibilités et leur dérivée pérovskite  $\mathbf{SrTiO}_3$  en calculant l'énergie totale en fonction du volume  $\mathbf{V}$ .

**Figure V. 1** montre la variation de l'énergie totale en fonction de volume  $\mathbf{V}$  en utilisant la **LDA** et **LSDA** pour le matériau pérovskite  $\mathbf{SrTiO}_3$ . A partir de l'ajustement de courbe de **Figure V. 1** et à l'aide de l'équation nous avons calculé les propriétés structurales pérovskite  $\mathbf{SrTiO}_3$ , l'équation d'état de Murnaghan [33] donnée par :

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

$V_0$  : Le volume d'équilibre à l'état fondamental.

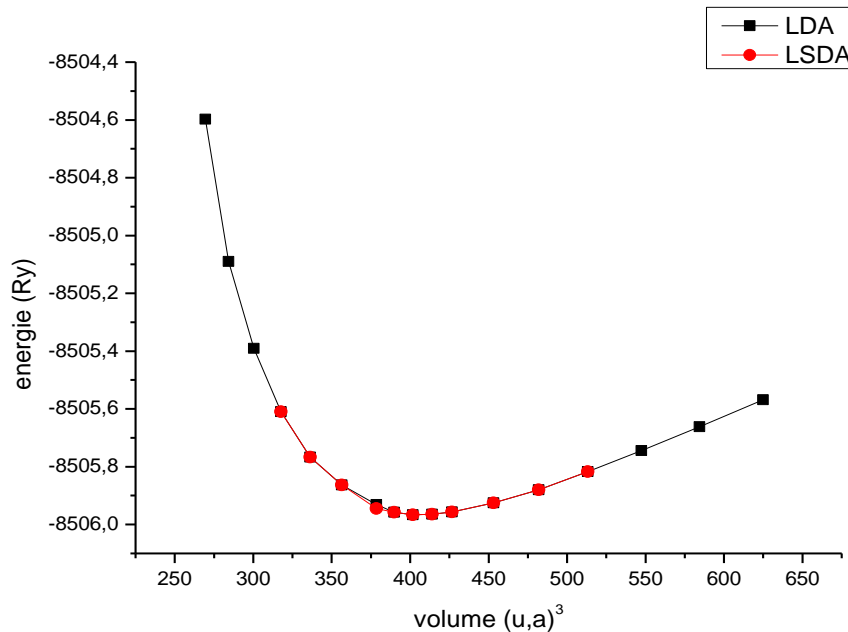
Rappelons que nous utilisons le paramètre de maille [34] (voir chapitre I)  $a_0 = 7.3793$  (u. a)

La conversion suivante :  $1 \text{ u.a.} = 0.529177 \text{ \AA}$  et  $1 \text{ Ry} = 13.605814 \text{ eV}$

Afin de trouver les paramètres d'équilibre de la maille ( $a$ ), nous avons effectué un calcul auto-cohérent pour déterminer l'énergie totale de la pérovskite  $\text{SrTiO}_3$ , les paramètres du réseau d'équilibre ( $a$ ), le module de rigidité et sa dérivée première. Résultats numériques obtenus pour les paramètres du maille. Comparer les résultats expérimentaux en rapprochant **LDA** et **LSDA**, D'autres résultats sont similaires aux paramètres du réseau. Le module de compression et sa dérivée sont rapportés dans **Tableaux V.2**. Pour vérifier les résultats, le tableau contient également des résultats expérimentaux et d'autres calculs. On peut voir que la pérovskite  $\text{SrTiO}_3$  cristallise dans une structure cubique, ce qui est tout à fait cohérent avec les données expérimentales précédentes et la littérature sur la même structure.

D'après **Figure V. 1**, La valeur obtenue du paramètre de réseau  $a_0$  de pérovskite  $\text{SrTiO}_3$  :

- ✓ Dans **LDA** est : **7.41 (u.a)**.
- ✓ Dans **LSDA** est : **7.43 (u.a)**



**Figure V. 1** : La variation de l'énergie totale en fonction du permètre volume de pérovskite  $\text{SrTiO}_3$  l'approximation **LDA** et **LSDA**.



**Tableaux V.2:** Constante de réseau  $a_0$ , le module de compression  $B_0$  et sa dérivée par rapport à la pression  $B'$  de  $\text{SrTiO}_3$  en utilisant les deux approximations **LSDA** et **LDA**.

Matériau	paramètre	Nos calculs	Autre calculs	Expérimentale	
SrTiO <sub>3</sub>	$a_0$	LDA	7.41 <sup>*)</sup>	7.44 <sup>f,k)</sup> , 7.42 <sup>j,n)</sup>	7.3793 <sup>a,e,r)</sup>
		LSDA	7.43 <sup>**) )</sup>	7.4 <sup>l)</sup> , 7.407 <sup>m)</sup>	
	$B_0$	LDA	165.24 <sup>*)</sup>	169.72 <sup>f)</sup> , 183.45 <sup>m)</sup>	175 <sup>b)</sup> , 169 <sup>c)</sup>
		LSDA	169.63 <sup>**) )</sup>	219 <sup>n)</sup> , 130.42 <sup>l)</sup>	
	$B'$	LDA	7.022 <sup>*)</sup>	4.44 <sup>f)</sup> , 3.7 <sup>l)</sup>	4.31 <sup>d)</sup>
		LSDA	5.63 <sup>**) )</sup>		
$E_0$	LDA	-8505.9663 <sup>*)</sup>	-8510.94 <sup>l)</sup>		
	LSDA	-8505.9658 <sup>**) )</sup>			

<sup>\*)</sup> Nos calculs avec LDA; <sup>\*\*) )</sup> Nos calculs avec LSDA; <sup>f)</sup>[35]; <sup>n)</sup>[12]; <sup>l)</sup>[36] <sup>a)</sup>[37, 38]; <sup>e)</sup>[39, 40]; <sup>c)</sup>[12]; <sup>b)</sup>[41]; <sup>d)</sup>[42] <sup>m)</sup>[13]; <sup>r)</sup>[43].

Nous avons remarqué et permis de retirer les conclusions :

- ❖ La valeur calculée de notre constante de réseau pérovskite SrTiO<sub>3</sub> est égale dans la LDA est : **7.41 (u.a)** et dans la LSDA **7.43 (u.a)**, ce qui est en bon accord avec la valeur expérimentale obtenue qui est égale à **7.3793 (u.a)**.
- ❖ Le module de compression de le SrTiO<sub>3</sub> est d'environ **165.24 (GPa)** et **169.63 (GPa)**. Il est calculé par approximation LDA et LSDA et est très cohérent avec la valeur obtenue. On peut considérer que nous sommes en bon accord avec l. Même si l'on constate par expérience qu'il accepte et accepte d'autres calculs approximatifs.
- ❖ Concernant la dérivée du module de compression par rapport à la pression  $B'$ , nous constatons qu'il y a une petite différence entre les résultats que nous avons calculés en rapprochant LDA et LSDA. Ces résultats sont grand valeur par les résultats expérimentaux et les valeurs obtenues à partir d'autres résultats. A notre connaissance, il n'y a pas de valeur théorique de  $B'$  dans les litres de SrTiO<sub>3</sub> cubique.

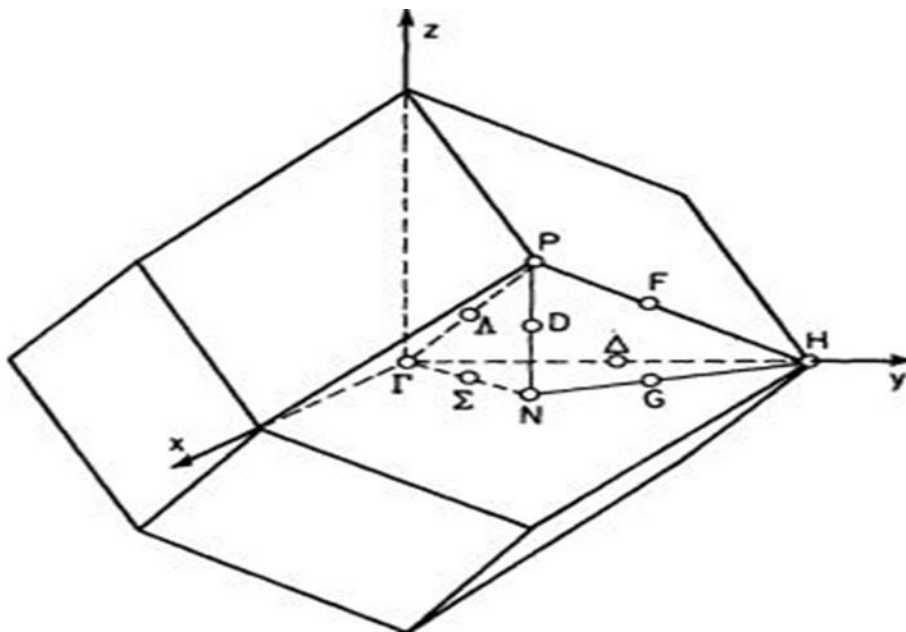
Utilisez respectivement **LDA** ou **LSDA**. Même pour d'autres méthodes de calcul, les résultats sont acceptables dans le domaine physique. En utilisant Code **Mstudio Mindlab**, la méthode ab-initio **FP-LMTO** a été utilisée pour étudier les caractéristiques structurales de l'oxyde métallique SrTiO<sub>3</sub> à structure pérovskite cubique. Les paramètres du réseau sont bien comparés aux données disponibles dans toute la littérature pérovskite, montrant la pertinence de cette méthode.

## V.4. Etude Propriétés électroniques :

Les propriétés électroniques sont très importantes car elles nous décrivent la structure électronique, ce qui explique la différence entre les propriétés chimiques et leurs liaisons. Elle est calculée par la méthode **FP-LMTO** basée sur l'approximation de la densité locale (**LDA**) et l'approximation de la densité de spin locale (**LSDA**). Ces caractéristiques incluent la structure de bande, la densité d'états et le dump de densité...

### V.4.1. Structure de bande

En physique du solide, la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) calcule les propriétés électroniques du matériau pérovskite **SrTiO<sub>3</sub>**, et la structure de bande représente la solution graphique de l'équation de Schrödinger dans une certaine mesure. Ces figures montrent l'énergie possible des électrons en fonction du vecteur d'onde. La structure de bande électronique de la pérovskite **SrTiO<sub>3</sub>** est calculée le long de la direction de haute symétrie de la première zone de Brillouin. (Voir le **Figure V. 2**) [44]

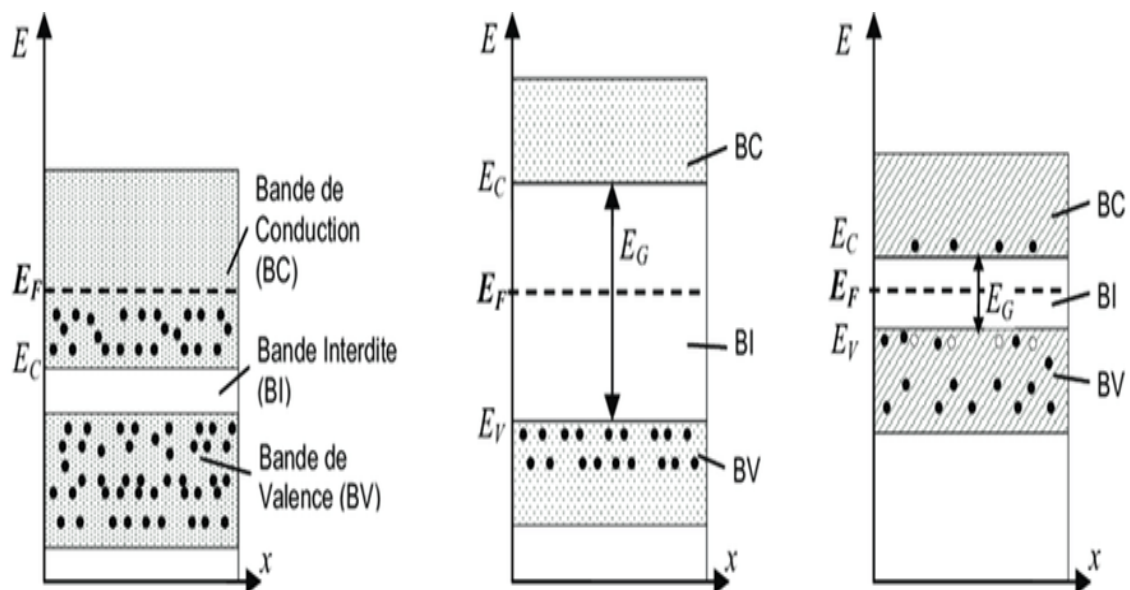


**Figure V. 2 :** Cellule unitaire symétrique pour le réseau cubique à faces centrées.

Cependant, dans la structure cristalline, la structure de bande remplie d'électrons atomiques fournit une information importante : la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par des bandes interdites ou gaps. L'état est rempli d'énergie appelée énergie de Fermi. Selon la largeur de la bande d'énergie et la position du niveau de Fermi, selon la

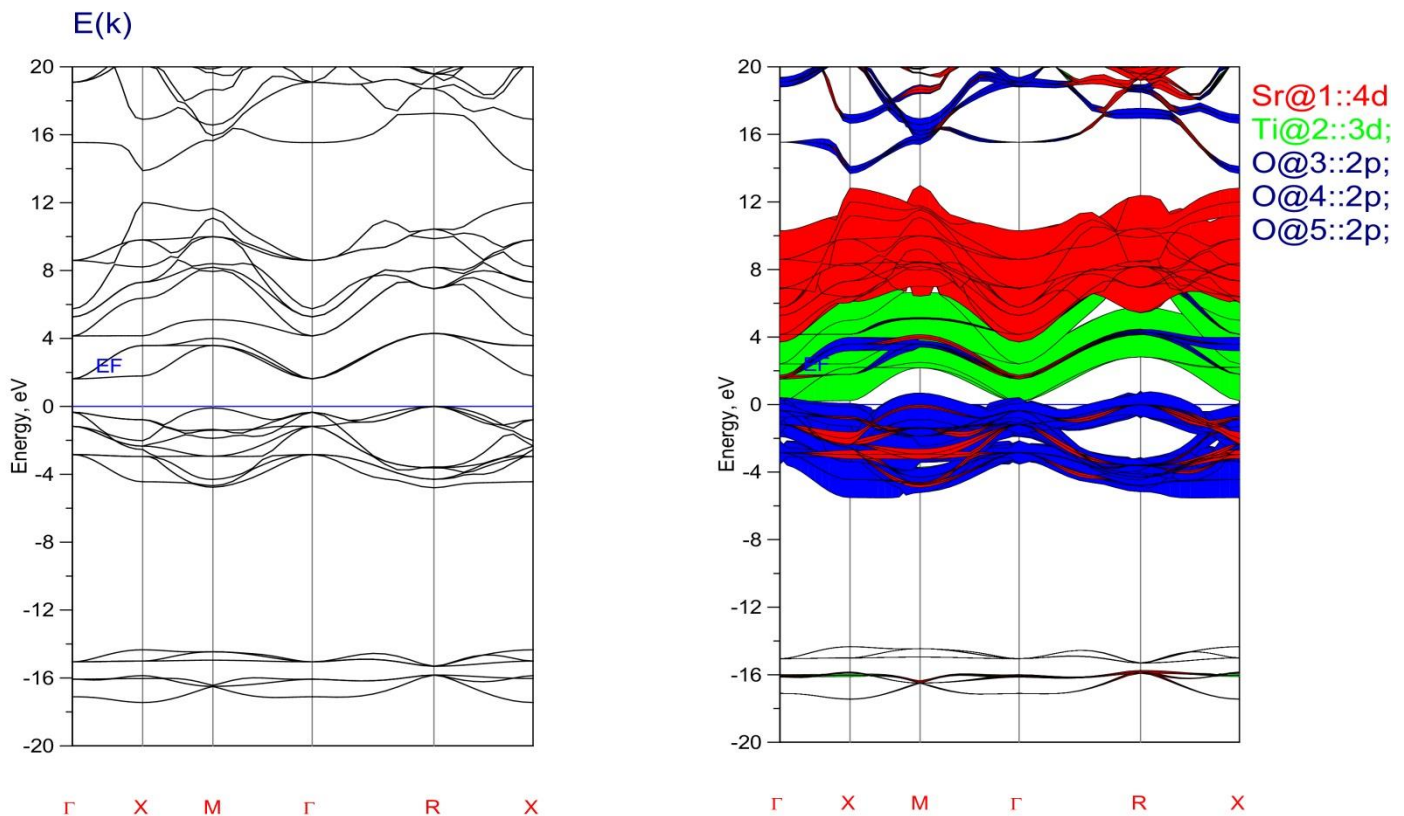
répartition de ces bandes d'énergie, on distingue les isolants, les semi-conducteurs, les métaux et les conducteurs [45]

- ✚ **La bande de conduction**, notée **BC**, est la position où se trouve l'état d'énergie délocalisé le plus élevé. Les électrons occupant cette bande d'énergie sont appelés électrons de conduction ou électrons libres. Le niveau d'énergie le plus bas de **BC** est désigné par **EC**
- ✚ **La bande de valence**, notée **BV**, est la bande d'énergie où se trouvent les électrons et contribue à la cohésion locale du cristal (entre atomes adjacents). Le niveau d'énergie maximum de **BV** est enregistré comme **EV**.
- ✚ **La bande interdite** de Fermi a remarqué **BI**. Le **BI** d'un isolant ou d'un semi-conducteur est la différence entre le haut de la ceinture Valencia et le bas de la ceinture conductrice.
- ✚ **Dans un isolant**, la bande d'énergie la plus faible est complètement solide. La hauteur de la bande interdite est très grande ( $\gg 5 \text{ eV}$ ). Il n'y a pas de niveau d'énergie accessible, et il n'y a pas de conduction.
- ✚ **Dans le conducteur**, la dernière bande de fréquence occupée est partiellement remplie : il existe de nombreux niveaux disponibles et la conductivité est très bonne.
- ✚ **Pour les semi-conducteurs**, le taux de remplissage de la dernière bande occupée est soit très faible, soit très élevé. La hauteur de la bande interdite est très faible ( $\gg 1 \text{ eV}$ ). La conductivité est très faible et varie fortement avec la température.



**Figure V. 3** : Diagramme de bandes d'énergie d'un conducteur, d'un isolant et d'un semi-conducteur.

De l'équation de dispersion représentant un  $E(\mathbf{k})$  Propriété très importante, grâce à cette Relation, nous pouvons dériver des quantités importantes telles que l'énergie de gap Selon la valeur de l'énergie de gap, on peut distinguer Entre les isolants, les semi-conducteurs, les semi-métaux, les semi-métaux et les conducteurs. La structure de bande d'énergie  $\text{SrTiO}_3$  de la pérovskite cubique, comme le montre la figure, de (pour LDA intervalle  $-20$  et  $+20$  eV), le long de la direction de haute symétrie, sur **Figure V. 4**. Choisissez le haut de la bande de valence comme origine de l'échelle énergie: Structure de bande obtenue en utilisant ce composé LDA Nous définissons l'écart énergétique comme La valeur minimal de la bande



de valence et de la bande de conduction.

**Figure V. 4:** Structure de bande électronique du  $\text{SrTiO}_3$  le long des directions de hautes symétries dans la zone de Brillouin par LDA





La valeur maximale de la bande de valence (**VBM**) est au point de symétrie **M** et la valeur minimale de la bande de conduction (**CBM**) est située au point de symétrie  $\Gamma$ . Par conséquent, la structure de bande de **SrTiO<sub>3</sub>** indique que le gap indirect **M- $\Gamma$**  du matériau est égal à **1.92799 eV**. Notre valeur est très cohérente avec la valeur de gap calculée par d'autres auteurs utilisant **LDA**. Cependant, ces calculs fournissent des informations importantes sur les propriétés électroniques et la liaison chimique du **SrTiO<sub>3</sub>**, et certaines prédictions basées sur ces résultats sont cohérentes avec les observations expérimentales. La bande interdite que nous avons calculée est inférieure à la valeur expérimentale (**3,25 eV**), qui est la valeur typique calculée par notre **LDA (1.927 eV)**.

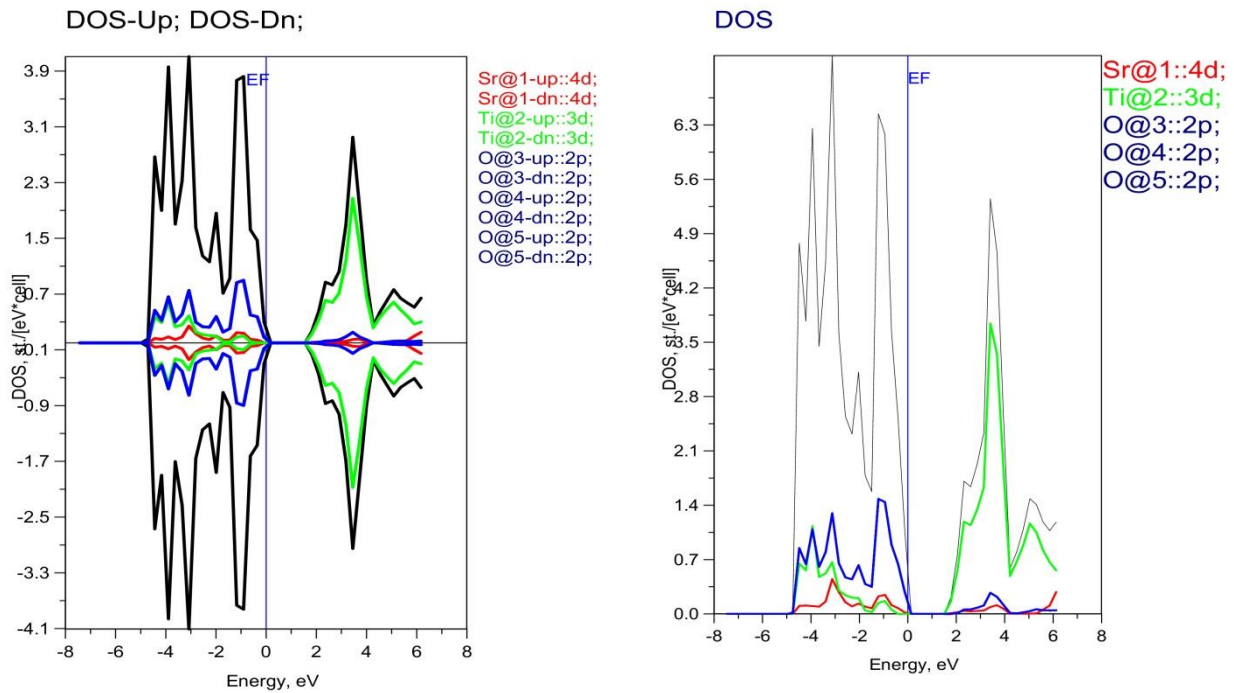
Nous avons reporté dans le tableau nos valeur de la largeur de la bande interdite de pérovskite **SrTiO<sub>3</sub>** et nous les comparant aux les résultats théorique et expérimentaux, Selon nos calculs de valeur de gap le composé **SrTiO<sub>3</sub>** un semi-conducteur.

**Tableaux V.3:** Largeur de la bande interdite et largeurs des gaps directs, suivant les points de haute symétrie, de **SrTiO<sub>3</sub>** par **LDA**

Matériau	Largeur de la bande interdite (ev)		
	Nos calculs	Autre calculs	expérimentaux
<b>SrTiO<sub>3</sub></b>	1.92799	1.9 [46, 47] 1.82 [35] 1.83 [48]	3.2 [49] 3.25 [50]

### **V.4.2.Densités d'états électroniques DOS**

En physique du solide, la densité d'états électronique, ou **DOS**, quantifie le nombre d'états électroniques d'une énergie donnée dans le matériau considéré. Plus précisément, on définit la densité d'états **N(E)** par le fait que **N(E) dE** est le nombre d'états électroniques par unité de volume de solide d'énergie comprise entre **E et E + dE**, ou plus communément, Le cristal étudié à travers l'unité de base. L'importance des propriétés électroniques des matériaux est qu'elles permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons formées entre les différents éléments du matériau. Ces propriétés incluent la structure de bande et la densité d'états. Pour la même raison que la structure des bandes d'énergie, **Figure V. 6** n'illustre que la densité totale d'états et la densité partielle d'états du composé **SrTiO<sub>3</sub>** obtenus par **LSDA** Calculer le taux d'occupation de chaque état électronique de la pérovskite **SrTiO<sub>3</sub>** et le transfert de charge entre atomes par des calculs **FP-LMTO (LDA )**



**Figure V. 6** : Densités d'états électroniques DOS du  $\text{SrTiO}_3$  par LSDA et LDA

Afin de mesurer la contribution et l'hybridation de différents états atomiques dans la structure de bande, nous avons étudié la densité d'états possible. Elle est très importante dans la bande de valence et la bande de conduction, et l'origine de ces pics peut être facilement déduite de la densité de ce matériau pérovskite  $\text{SrTiO}_3$  :

Dans la bande de valence : large de **4,75 eV**, cette valeur est très cohérente avec le calcul de **PP-PW-GGA** [48], Elle est inférieure à la largeur de **4,93 eV** calculée par **PP-LDA** [51]. C'est principalement la contribution de l'état **O-2p**, mais aussi une petite partie des orbitales **Ti-3d** et **Sr-4d**.

$$DOS(\text{Sr} - 4d) \ll DOS(\text{Ti} - 3d) \ll DOS(\text{O} - 2p).$$

Dans la bande de conduction : entre **1,77 et 6,10 eV**, on observe : + **4.25 eV** dominé par l'état **Ti-3d** et faible contribution de l'état **O-2p** et **Sr-4d**

$$DOS(\text{Sr} - 4d) \ll DOS(\text{O} - 2p) \ll DOS(\text{Ti} - 3d).$$

La pérovskite cubiques  $\text{SrTiO}_3$  ont en commun le caractère indirect de leur bande interdite :  $\text{M} \rightarrow \Gamma$  pour  $\text{SrTiO}_3$ .

### Référence

1. Bickel, N., et al., *Ferroelectric relaxation of the SrTiO<sub>3</sub> (100) surface*. Physical review letters, 1989. 62(17): p. 2009.
2. Hikita, T., et al., *Structure and electronic state of the TiO<sub>2</sub> and SrO terminated SrTiO<sub>3</sub> (100) surfaces*. Surface science, 1993. 287: p. 377-381.
3. Witek, S., D.M. Smyth, and H. Piclup, *Variability of the Sr/Ti ratio in SrTiO<sub>3</sub>*. Journal of the American Ceramic Society, 1984. 67(5): p. 372-375.
4. Ohta, H., et al., *Giant thermoelectric Seebeck coefficient of a two-dimensional electron gas in SrTiO<sub>3</sub>*. Nature materials, 2007. 6(2): p. 129-134.
5. Wunderlich, W., H. Ohta, and K. Koumoto, *Enhanced effective mass in doped SrTiO<sub>3</sub> and related perovskites*. Physica B: Condensed Matter, 2009. 404(16): p. 2202-2212.
6. Caviglia, A., et al., *Electric field control of the LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interface ground state*. Nature, 2008. 456(7222): p. 624-627.
7. Chang, Y.J., et al., *Structure and correlation effects in semiconducting SrTiO<sub>3</sub>*. Physical Review B, 2010. 81(23): p. 235109.
8. Heifets, E., E. Kotomin, and V. Trepakov, *Calculations for antiferrodistortive phase of SrTiO<sub>3</sub> perovskite: hybrid density functional study*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2006. 18(20): p. 4845.
9. Wang, Y., et al., *First-principles study on the optical properties of SrHfO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub>*. Solid state communications, 2001. 120(4): p. 133-136.
10. Lines, M.E. and A.M. Glass, *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*. 2001: Oxford university press.
11. Eglitis, R., et al., *Ab initio study of the SrTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub> and PbTiO<sub>3</sub> (0 0 1) surfaces*. Ceramics international, 2004. 30(7): p. 1989-1992.
12. Piskunov, S., et al., *Bulk properties and electronic structure of SrTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub> perovskites: an ab initio HF/DFT study*. Computational Materials Science, 2004. 29(2): p. 165-178.
13. Ekuma, C.E., et al., *First principle electronic, structural, elastic, and optical properties of strontium titanate*. AIP advances, 2012. 2(1): p. 012189.
14. Jiangni, Y., et al., *First-principle calculation of the electronic structure of Sb-doped SrTiO<sub>3</sub>*. 半导体学报, 2006. 27(9).



15. Cai, M.-Q., Z. Yin, and M.-S. Zhang, *Optical properties of strontium titanate by ab initio calculation within density functional theory*. Chemical physics letters, 2004. 388(1-3): p. 223-227.
16. Bednorz, J. and K. Müller, *Sr  $1-x$  Ca  $x$  Ti O  $3$ : An XY Quantum Ferroelectric with Transition to Randomness*. Physical review letters, 1984. 52(25): p. 2289.
17. Balachandran, U. and N. Eror, *Electrical conductivity in strontium titanate*. Journal of Solid State Chemistry, 1981. 39(3): p. 351-359.
18. Kim, K.H., K.H. Yoon, and J.S. Choi, *Electrical conductivity and defect structure of Ni-doped and "CO-reduced" Ni-doped SrTiO $3$  single crystals*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1985. 46(9): p. 1061-1066.
19. Jona, F. and G. Shirane, *"Ferroelectric Crystals", Dover Publications, Inc, New York 1993, chapter VII*.
20. Savrasov, S.Y. and D.Y. Savrasov, *Full-potential linear-muffin-tin-orbital method for calculating total energies and forces*. Physical Review B, 1992. 46(19): p. 12181.
21. Savrasov, S.Y., *Linear-response theory and lattice dynamics: A muffin-tin-orbital approach*. Physical Review B, 1996. 54(23): p. 16470.
22. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*. Physical Review, 1964. 136(3B): p. B864-B871.
23. Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Physical Review, 1965. 140(4A): p. A1133-A1138.
24. Savrasov, S.S.a.D., *Full-Potential Linear Muffin-Tin-Orbital Method for Calculating Total Energies and Forces*. PHYSICAL REVIEW B, 1992. 46: p. 12181.
25. Savrasov, S.Y., *Linear-response theory and lattice dynamics: A muffin-tin-orbital approach*. PHYSICAL REVIEW B, 1996. 54: p. 16470.
26. Savrasov, S.Y., *FULL-POTENTIAL PROGRAM PACKAGE "LMTART 6.50" USER'S MANUAL*. 2004: p. 4-78.
27. [WWW.physics.ucdavis.edu/mindlab/](http://WWW.physics.ucdavis.edu/mindlab/).
28. Perdew, J.P. and Y. Wang, *Erratum: pair-distribution function and its coupling-constant average for the spin-polarized electron gas [Phys. Rev. B 46, 12 947 (1992)]*. PHYSICAL REVIEW B, 1997. 56(11): p. 7018.
29. Vosko, S.H., L. Wilk, and M. Nusair, *Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis*. Canadian Journal of physics, 1980. 58(8): p. 1200-1211.

30. Sekine, C., et al., *Micro-probed Raman scattering study of ternary ruthenium phosphides with filled skutterudite-type structure*. Solid state communications, 1998. 106(7): p. 441-445.
31. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. Physical Review Letters, 1996. 77(18): p. 3865-3868.
32. Marcus, P.M., *Variational methods in the computation of energy bands*. International Journal of Quantum Chemistry, 1967. 1(S1): p. 567-588.
33. Murnaghan, F.D., *The Compressibility of Media under Extreme Pressures*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1944. 30(9): p. 244-247.
34. Data, N., *Functional Relationships in Science and Technology, Landolt-Börnstein, New Series, Group III, edited by O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz*, 2006, Springer.
35. Boudali, A., et al., *First-principles study of structural, elastic, electronic, and thermal properties of SrTiO<sub>3</sub> perovskite cubic*. Physics Letters A, 2009. 373(8-9): p. 879-884.
36. Salehi, H., *First Principles Studies on the Electronic Structure and Band Structure of Paraelectric SrTiO<sub>3</sub> by Different Approximations*. Journal of Modern Physics, 2011. 2011.
37. Nakagawa, N., H.Y. Hwang, and D.A. Muller, *Why some interfaces cannot be sharp*. Nature Materials, 2006. 5(3): p. 204-209.
38. Data, N., *Functional Relationships in Science and Technology. Group III*, 1982. 17.
39. Cao, L., E. Sozontov, and J. Zegenhagen, *Cubic to tetragonal phase transition of SrTiO<sub>3</sub> under epitaxial stress: An x-ray backscattering study*. physica status solidi (a), 2000. 181(2): p. 387-404.
40. Lytle, F.W., *X-ray diffractometry of low-temperature phase transformations in strontium titanate*. Journal of Applied Physics, 1964. 35(7): p. 2212-2215.
41. Fiscler, M., et al., *In Provrkite: A Structure of Great Interest to Geophysics and Materials Science*. AGU, Washington DC, 1987: p. 125-139.
42. Fischer, G.J., Z. Wang, and S.-i. Karato, *Elasticity of CaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub> perovskites up to 3.0 GPa: the effect of crystallographic structure*. Physics and Chemistry of Minerals, 1993. 20(2): p. 97-103.
43. Abramov, Y.A., et al., *The chemical bond and atomic displacements in SrTiO<sub>3</sub> from X-ray diffraction analysis*. Acta Crystallographica Section B: Structural Science, 1995. 51(6): p. 942-951.
44. Koster, G.F., *Space groups and their representations*, in *Solid state physics*. 1957, Elsevier. p. 173-256.

45. Fruchier, O., *Etude du comportement de la charge d'espace dans les structures MOS. Vers une analyse du champ électrique interne par la méthode de l'onde thermique*. 2006.
46. Robertson, J., K. Xiong, and S. Clark, *Band gaps and defect levels in functional oxides*. Thin Solid Films, 2006. 496(1): p. 1-7.
47. Gemming, S. and G. Seifert, *SrTiO<sub>3</sub> (0 0 1)/LaAlO<sub>3</sub> (0 0 1) multilayers: A density-functional investigation*. Acta materialia, 2006. 54(16): p. 4299-4306.
48. Ghebouli, B., et al., *First-principles study of structural, elastic, electronic and optical properties of SrMO<sub>3</sub> (M= Ti and Sn)*. Solid state communications, 2009. 149(47-48): p. 2244-2249.
49. Liu, J., et al., *Electronic structure and visible light photocatalysis water splitting property of chromium-doped SrTiO<sub>3</sub>*. Journal of Solid State Chemistry, 2006. 179(12): p. 3704-3708.
50. Van Benthem, K., C. Elsässer, and R. French, *Bulk electronic structure of SrTiO<sub>3</sub>: Experiment and theory*. Journal of Applied Physics, 2001. 90(12): p. 6156-6164.
51. Mete, E., R. Shaltaf, and Ş. Ellialtıođlu, *Electronic and structural properties of a 4 d perovskite: cubic phase of SrZrO<sub>3</sub>*. Physical Review B, 2003. 68(3): p. 035119.
52. Gerl, M. and J.-P. Issi, *Physique des matériaux*. Vol. 8. 1997: PPUR presses polytechniques.
53. Rohrer, G.S., *Structure and bonding in crystalline materials*. 2001: Cambridge University Press.
54. Weiss, P., *L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique*. J. Phys. Theor. Appl., 1907. 6(1): p. 661-690.
55. Stoner, E.C., *LXXX. Atomic moments in ferromagnetic metals and alloys with non-ferromagnetic elements*. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 1933. 15(101): p. 1018-1034.

# Conclusions général

### Conclusions général

La physique du solide a obtenu de nombreux succès dans les domaines suivants Pour la modélisation et la prédiction des propriétés des matériaux, il existe de nombreux types de matériaux d'oxyde de type pérovskite, y compris les types isolants, semi-conducteurs, métalliques et supraconducteurs. Il est utilisé dans plusieurs domaines techniques de pointe tels que l'électronique, l'optique linéaire et non linéaire, la photo catalyse, le photovoltaïque et l'électrochimie. Les matériaux d'oxyde de type pérovskite ont une variété de propriétés physiques, et sont caractérisés par plusieurs instabilités physiques, telles que le titanate de strontium (**SrTiO<sub>3</sub>**) Dans ce mémoire magister, nous avons utilisé la méthode ab-initio « orbite muffin-étain linéaire à potentiel complet » (**FP-LMTO**) pour calculer la structure, les propriétés électroniques et magnétiques de la pérovskite cubique SrTiO<sub>3</sub>. Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**), elle est implémentée dans le code **Mstudio Mindlab**. Pour déterminer l'échange et le potentiel connexe, nous avons utilisé des approximations **LDA** et **LSDA**. Nos résultats se résument comme suit :

#### 1. Propriétés structurales :

Dans nos recherches sur les propriétés structurelles, nous avons calculé le paramètre de réseau d'équilibre (**a**), le module de compression à l'équilibre (**B<sub>0</sub>**) et sa dérivée par rapport à la pression (**B<sub>0</sub>'**). Nos résultats sur les propriétés de la structure d'équilibre sont très cohérents avec les résultats calculés par d'autres méthodes ab-initio et données expérimentales. **LDA** sous-estime les paramètres du réseau, par contre il surestime le module de compression. **LSDA** surestime les paramètres du réseau et sous-estime le module de compression, ce qui est l'effet commun de ces deux approximations.

#### 2. Propriétés électroniques :

Ces caractéristiques incluent la structure de bande et la densité d'états. Pour la même raison que la structure des bandes d'énergie, l'occupation de chaque état électronique de la pérovskite **SrTiO<sub>3</sub>** et le transfert de charge entre atomes sont calculés par des calculs **FP-LMTO (LDA)**. Nos calculs montrent que **SrTiO<sub>3</sub>** a les propriétés d'un semi-conducteur pour les gaps indirects Phase cubique pérovskite, le gap de base est indirect **M**→**Γ** Le haut de la bande de valence est essentiellement le résultat de l'état **O-2s**. Le bas de la bande de conduction est principalement dû à l'état **Ti-3d**. La valeur d'écart du composé calculée par **LDA** est cohérente Ceux calculés avec d'autres ab-initio

### Résumé

Ce travail propose que le matériau titanate de strontium (**SrTiO<sub>3</sub>**) soit l'un des oxydes **ABO<sub>3</sub>** de type pérovskite les plus étudiés en raison de son importance technique importante. Nous utilisons le calcul ab-initio basé sur la méthode **FP-LMTO** (Full Linear Orbital Muffin Potential) sous forme de théorie fonctionnelle de la densité (**DFT**), et utilisons l'approximation de la densité locale (**LDA**) et l'approximation de la densité de spin locale (**LSDA**) Implémenté dans le programme **LmtART** pour déterminer la structure, les propriétés électroniques de la pérovskite **SrTiO<sub>3</sub>**. Les propriétés structurales, à savoir les paramètres de grille, le module de compression et ses dérivés, sont très cohérents avec les autres résultats disponibles. Les résultats de la structure de bande et de la densité d'états (**DOS**) montrent des semi-conducteurs et montrent en outre que **SrTiO<sub>3</sub>** a un gap indirect (**M-Γ**). Nous avons expliqué les résultats de la simulation et les avons comparés aux résultats expérimentaux et théoriques existants.

**Mots clés :** ab-initio , DFT,LDA , LSDA , LmtART ,pérovskite SrTiO<sub>3</sub>, propriété structural électronique, ...

### Abstract

This work proposes that the material strontium titanate (**SrTiO<sub>3</sub>**) is one of the most studied perovskite type **ABO<sub>3</sub>** oxides due to its important technical importance. We use the ab-initio calculation based on the **FP-LMTO** (Full Linear Orbital Muffin Potential) method in the form of functional density theory (DFT), and use the local density approximation (**LDA**) and the approximation of local spin density (**LSDA**) Implemented in the **LmtART** program to determine the structure, electronic properties of the **SrTiO<sub>3</sub>** perovskite. The structural properties, namely the grid parameters, the compression modulus and its derivatives, are very consistent with the other available results. The band structure and density of states (**DOS**) results show semiconductors and further show that **SrTiO<sub>3</sub>** has an indirect gap (**M-Γ**). We explained the simulation results and compared them to the existing experimental and theoretical results.

**Keywords:** ab-initio, DFT, LDA, LSDA, LmtART, perovskite SrTiO<sub>3</sub>, electronic structural property, ...

### ملخص :

يقترح هذا العمل أن مادة تيتانات السترونشيوم (**SrTiO<sub>3</sub>**) هي واحدة من أكاسيد البيروفسكايت من النوع ABO<sub>3</sub> الأكثر دراسة نظرًا لأهميتها الفنية الهامة. نحن نستخدم حساب ab-initio بناءً على طريقة **FP-LMTO** إمكانات الكعك المداري الخطي الكامل في شكل نظرية الكثافة الوظيفية (**DFT**) ، ونستخدم تقريب الكثافة المحلية (**LDA**) وتقريب كثافة الدوران المحلية (**LSDA**) تم تنفيذه في برنامج **LmtART** لتحديد الهيكل والخصائص الإلكترونية ل **SrTiO<sub>3</sub>**. تتوافق الخصائص الهيكلية ، وهي معلمات الشبكة ومعامل الضغط ومشتقاته ، مع النتائج الأخرى المتاحة. تُظهر نتائج بنية النطاق وكثافة الحالات (**DOS**) أشباه الموصلات وتظهر كذلك أن **SrTiO<sub>3</sub>** به فجوة غير مباشرة (**M-Γ**). شرحنا نتائج المحاكاة وقارناها بالنتائج التجريبية والنظرية الموجودة.

**الكلمات الرئيسية:** ab-initio ، DFT ، LDA ، LSDA ، LmtART ، بيروفسكايت SrTiO<sub>3</sub> ، خاصية الهيكل الإلكتروني ،