

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Université 8 Mai 1945 Guelma

Faculté : Des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière
Département : Sciences de la Matière



Mémoire Présenté en vue de l'obtention du diplôme de Master physique
Spécialité : Physique de la matière condensée.

Thème

**Etude de l'influence de Zn sur les propriétés structurales,
élastiques et électroniques de BaSnO₃.**

Présenté par :

ELBEKRI LINA

Sous la direction de : Dr. Gous Mohammed Hadi

Soutenue le : 09 / 09 / 2021

Année Universitaire : 2020 / 2021

Dédicace

Je dédie entièrement
ment ce travail À ma très chère mère et à
mon très cher père, mes exemples, mes premiers sup-
porteurs et ma plus grande force. J'espère que vous
soyez fières de moi aujourd'hui. ma meilleure sœurs
Meriem, qui fait de mon univers une merveille,
à qui je souhaite un avenir radieux plein
de réussite et de bonheur. À toute
ma famille et à tous ceux
qui m'aiment.



Remerciements



Tout

d'abord je tiens

à remercier ALLAH

le tout puissant de m'avoir

donné la santé, la volonté, le courage

et la patience pour pourvoir réaliser ce tra-

vail. Je tiens à remercier, très sincèrement, mon en-

cadreur le docteur Gous Mohamed Hadi, j'ai eu l'honneur

et la chance de bénéficier de ses connaissances, de ses précieux

conseils et de son suivi tout au long de ce travail. Aux membres du jury

Président du Jury : Mr Belfarhi Examineur : Madame Bourouis. Messieurs

les jurys, vous nous faites un grand honneur de juger ce travail. Je dois un remercie-

ment à tous les enseignants de département science de la matière pour leurs

qualités scientifiques et pédagogiques. Enfin, Je tiens à remercier cha-

leureusement ma mère, mon père et ma petite sœur que j'aime

trop Merci pour votre présence, votre soutien, votre aide

financière, et surtout votre amour et prières tout

au long de mes études. Merci à ma famille,

à tous mes proches et à tous ceux

qui, par un mot, m'ont donné

la force de continuer.

Je les remer-

cie tous.



Résumé

L'objectif principal de cette étude est de voir l'influence de l'ajout de 12,5 % de Zn sur les propriétés structurales, élastiques et électroniques de la pérovskite cubique BaSnO_3 . Pour cela, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées avec un potentiel complet (FP-LAPW) implémenté dans le code Wien2K. L'étude des propriétés structurales et élastiques est faite avec l'approximation GGA tandis que l'étude des propriétés électroniques est faite avec l'approche TB-mBJ. Les résultats obtenus correspondants aux BaSnO_3 pure sont en bonne accord avec d'autres obtenus expérimentalement ou théoriquement. Les résultats obtenus correspondants aux $\text{Ba}_{0,875}\text{Zn}_{0,125}\text{SnO}_3$ montre qu'il n'y a pas des changements importants sur les propriétés structurales et mécanique, mais $\text{Ba}_{0,875}\text{Zn}_{0,125}\text{SnO}_3$ présente un gap direct de l'ordre de 2,738 eV contrairement au BaSnO_3 qui a un gap indirect.

Mots clés : Pérovskite cubique, calcul ab initio, dopage par substitution.

Abstract

The main objective of this study is to see the influence of the addition of 12.5 % of Zn on the structural, elastic and electronic properties of cubic perovskite BaSnO_3 . For this, we used the linearized and augmented plane waves method with a full potential (FP-LAPW) implemented in the Wien2K code. The study of structural and elastic properties is done with the GGA approximation while the study of electronic properties is done with the TB-mBJ approach. The results obtained corresponding to the pure BaSnO_3 are in good agreement with others obtained experimentally or theoretically. The results obtained corresponding to the $\text{Ba}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{SnO}_3$ shows that there are no significant changes on the structural and mechanical properties, but $\text{Ba}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{SnO}_3$ presents a direct gap of the order of 2,738 eV unlike the BaSnO_3 which has an indirect gap.

Key words : Cubic perovskite, ab initio calculation, doping by substitution.

ملخص

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو معرفة تأثير إضافة 12.5 % من Zn على الخصائص الهيكلية والمرنة والإلكترونية لمكعب البيروفسكايت $BaSnO_3$ لهذا، استخدمنا طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل (FP-LAPW) المغروسة في برنامج Wien2k. تمت دراسة الخصائص الهيكلية والمرنة بتقريب GGA بينما تمة دراسة الخصائص الإلكترونية باستخدام TB-mBJ. النتائج التي تم الحصول عليها المتعلقة ب $BaSnO_3$ الصافي متوافقة جيداً مع التي تم الحصول عليها تجريبياً أو نظرياً. النتائج التي تم الحصول عليها المتعلقة ب $Ba_{0.875}Sn_{0.125}O_3$ يُظهر أنه لا توجد تغييرات جوهرية على الخواص الهيكلية والميكانيكية، ولكن $Ba_{0.875}Sn_{0.125}O_3$ لديه فجوة طاقة مباشرة تساوي 2،738 eV على عكس $BaSnO_3$ الذي لديه فجوة طاقة غير مباشرة.

Table des matières

Introduction Générale	12
1 Méthodes de calcul DFT	17
1.1 Introduction	18
1.2 Equation de Schrödinger	18
1.3 Approximation de Born-Oppenheimer	19
1.4 Approximation de Hartree-Fock	19
1.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	20
1.5.1 Théorème de Hohenberg et Kohn	21
1.5.2 Equations de Kohn-Sham	22
1.5.3 Terme d'échange-corrélation	24
1.6 Méthode des ondes planes augmentées APW	27
1.7 Inconvénients de la méthode APW	29
1.8 Méthode LAPW	29
1.9 Méthode LAPW+LO	30
1.10 Méthode APW + lo	31
1.11 Code Wien2k	31
2 Résultats et discussion	36
2.1 Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques de BaSnO ₃ pure . .	37
2.1.1 Propriétés structurales de BaSnO ₃	37
2.1.2 Propriétés élastiques de BaSnO ₃	40
2.1.3 Propriétés électroniques de BaSnO ₃	46
2.2 Etude de l'influence de Zn sur les propriétés structurales, élastiques et électro- niques de BaSnO ₃	55
2.2.1 Propriétés structurales de Ba _{0,875} Zn _{0,125} SnO ₃	55

2.2.2	Propriétés élastiques de $\text{Ba}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{SnO}_3$	57
2.2.3	Propriétés électroniques de $\text{Ba}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{SnO}_3$	61
	Conclusion Générale	1

Table des figures

1.1	Organigramme du cycle auto-cohérent.	24
1.2	Résultats des tests obtenus par la méthode de Tran et Blaha	27
1.3	Division de l'espace en deux régions : région des sphères MT et région interstitielle.	28
1.4	Organigramme des programmes du code Wien2k.	33
2.1	Structure cristalline de BaSnO_3	38
2.2	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de BaSnO_3	38
2.3	Dépendance directionnelle du module de compressibilité (B) de BaSnO_3	43
2.4	Projection 2D du module de compressibilité (B) de BaSnO_3	43
2.5	Dépendance directionnelle du module de Young (E) de BaSnO_3	44
2.6	Projection 2D du module de Young (E) de BaSnO_3	44
2.7	Dépendance directionnelle du module de cisaillement (G) de BaSnO_3	44
2.8	Projection 2D du module de cisaillement (G) de BaSnO_3	45
2.9	Structure de bande d'énergie de BaSnO_3	47
2.10	Structure de bande d'énergie zoomer de BaSnO_3	48
2.11	Densité d'états totale de BaSnO_3	50
2.12	Densité d'états totale de Ba.	50
2.13	Densité d'états totale de Sn.	51
2.14	Densité d'états totale de O.	51
2.15	Densité d'états partiels de Ba.	52
2.16	Densité d'états partiels de Sn.	52
2.17	Densité d'états partiels de O.	53
2.18	Structure cristalline de $\text{Ba}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{SnO}_3$	55
2.19	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de $\text{Ba}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{SnO}_3$	56
2.20	Dépendance directionnelle du module de compressibilité (B) de $\text{Ba}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{SnO}_3$	59

2.21	Projection 2D du module de compressibilité (B) de $\text{Ba}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{SnO}_3$.	59
2.22	Dépendance directionnelle du module de Young (E) de $\text{Ba}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{SnO}_3$.	60
2.23	Projection 2D du module de Young (E) de $\text{Ba}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{SnO}_3$.	60
2.24	Dépendance directionnelle du module de cisaillement (G) de $\text{Ba}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{SnO}_3$.	61
2.25	Projection 2D du module de cisaillement (G) de $\text{Ba}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{SnO}_3$.	61
2.26	Structure de bande d'énergie de $\text{Ba}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{SnO}_3$.	62
2.27	Structure de bande d'énergie zoommer de $\text{Ba}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{SnO}_3$.	63
2.28	Densité d'états totale de $\text{Ba}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{SnO}_3$.	64
2.29	Densité d'états totale de Ba.	65
2.30	Densité d'états totale de Zn.	65
2.31	Densité d'états totale de Sn.	66
2.32	Densité d'états totale de O.	66
2.33	Densité d'états partiels de Ba.	67
2.34	Densité d'états partiels de Zn.	67
2.35	Densité d'états partiels de Sn.	68
2.36	Densité d'états partiels de O.	68

Liste des tableaux

2.1	Valeurs calculées du paramètre de réseau (a) et du module de compressibilité (B) de BaSnO_3	39
2.2	Valeurs calculées des constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} , de facteur d'anisotropie élastique (A), des modules de cisaillement de Reuss G_R , de Voigt G_V , et de Hill (G), du module de Young (E), du module de compressibilité (B), du coefficient de Poisson et du rapport de Pugh (B/G) de BaSnO_3	42
2.3	Valeur du gap indirect (E_g), de maximum de la bande de valence (E_{V-max}) et du minimum de la bande de conduction (E_{C-min}) de BaSnO_3	49
2.4	Valeurs calculées du paramètre de réseau (a) et du module de compressibilité (B) de $\text{Ba}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{SnO}_3$	56
2.5	Valeurs calculées des constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} , de facteur d'anisotropie élastique (A), des modules de cisaillement de Reuss G_R , de Voigt G_V , et de Hill (G), du module de Young (E), du module de compressibilité (B), du coefficient de Poisson et du rapport de Pugh (B/G) de $\text{Ba}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{SnO}_3$	58
2.6	Valeur du gap direct (E_g), de maximum de la bande de valence (E_{V-max}) et du minimum de la bande de conduction (E_{C-min}) de $\text{Ba}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{SnO}_3$	64

Introduction

La cellule unitaire des oxydes pérovskite cubiques de formule chimique ABO_3 contient un cation A monovalent ou divalent aux sommets du cube $(0, 0, 0)$, un cation B penta ou tétravalent au centre du cube $(1/2, 1/2, 1/2)$, et des anions d'oxygène au centre des faces $(1/2, 1/2, 0)$.

Parmi ces oxydes pérovskite cubiques on trouve $BaSnO_3$ qui est un oxyde semiconducteur de type n transparent, présente un gap indirecte égale à 3,4 eV [1], elle présente aussi la mobilité la plus élevée à température ambiante. D'après le travail réalisé par le groupe de Karthik Krishnaswamy [2] la mobilité élevée à température ambiante dans $BaSnO_3$ provient non seulement de la petite masse effective, mais aussi d'une réduction significative du taux de diffusion des phonons par rapport aux autres oxydes de pérovskite. $BaSnO_3$ convient à plusieurs dispositifs, comme les dispositifs optiques [3], les capteurs de gaz [4] et les photocatalyseurs [5] notamment pour le fractionnement d'eau [6] [7] [8], la pérovskite $BaSnO_3$ fournit une densité de courant élevée et une faible dissipation de puissance dans les transistors [9]. Ainsi, $BaSnO_3$ a une compatibilité structurale et chimique avec plusieurs oxydes de pérovskite fonctionnels.

Pour améliorer les propriétés de $BaSnO_3$ et élargir leur domaine d'application, les chercheurs ont tenté de doper $BaSnO_3$ avec d'autres matériaux.

Selon H. J. Kim et ses collaborateurs [10] le $BaSnO_3$ dopé avec quelques pourcent de lanthane (La) présente une mobilité électrique inhabituellement élevée de $320 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ à température ambiante et une stabilité thermique à haute température.

Ce même groupe a étudié diverses propriétés des monocristaux de $(Ba,La)SnO_3$ et des films épitaxiaux, ils ont constaté qu'une mobilité presque indépendante du dopage de $200\text{-}300 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ est réalisée dans les monocristaux dans une large plage de dopage de $1,0 * 10^{19}$ à $4,0 * 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [11]. Le dopage de $BaSnO_3$ par Sb a amélioré le comportement de conduction de type n, une transition semiconducteur à métallique a été observée à 700 K à travers la compensation de charge entre les ions Sb^{5+} et Sn^{4+} [12]. En générale $ASnO_3$ ($A = Ba$ et Sr) dopés au La ont un grand potentiel en tant qu'oxydes semiconducteurs transparents en raison de leur grand gap optique et de leur mobilité électronique relativement élevée [13]. Hai Jun Cho et ses collaborateurs ont étudié les propriétés de transport électronique/thermique des films de solution solide $Ba_{1-x}Sr_xSnO_3$ et leur relation avec la distorsion du réseau, les résultats obtenus suggèrent que toutes les propriétés de transport de $Ba_{1-x}Sr_xSnO_3$ sont dominées par la distorsion du

réseau, ce phénomène est attribué aux distorsions de l'octaèdre SnO_6 qui constitue la bande de conduction [13]. Les propriétés des échantillons de $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ dopés par substitution ont été étudiés par Hiroshi Mizoguchi et ses collaborateurs, ils ont trouvé que la solubilité solide de Sb dans $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ s'étend jusqu'à 15 % de substitution, la structure de la pérovskite cubique est maintenue sur toute la gamme, dans la région $0 < x < 0,05$ la conductivité augmente considérablement au fur et à mesure que x augmente, la transparence dans la région visible disparaît rapidement lorsque x augmente et une conductivité indépendante de la température est observée [14].

D'autre part, dans le but d'exploiter la pérovskite BaSnO_3 dans les dispositifs spintroniques plusieurs métaux de transitions ont été utilisés comme dopants pour rendre ferromagnétique avec une haute température de Curie.

Le groupe de K. Balamurugan [15] a trouvé expérimentalement que $\text{BaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ avec $x = 0,03, 0,04$ et $0,05$ présente un ferromagnétisme à température ambiante et une température de Curie de 510 K, 462 K et 446 K, respectivement. La substitution de 0,04 % de Ba^{2+} par Gd^{3+} faite par le groupe de Urusa S. Alaan [16] entraîne une transparence optique dans le régime visible, de faibles résistivités et des mobilités électroniques élevées, ainsi qu'un moment magnétique important. Grâce au ferromagnétisme à température ambiante observé dans les films BaSnO_3 dopés au Mn, ces films peuvent être utiles dans les applications de dispositifs magnéto-optiques intégrés [17]. Selon [18] Le dopage de Ba^{2+} par le Pr améliore la propriété ferromagnétique. Saad Mabrouk Yakout et ses collaborateurs ont découvert qu'un ferromagnétisme à température ambiante a été induit dans la pérovskite diamagnétique BaSnO_3 par dopage léger avec des éléments non magnétiques composés de Tl, Bi, Ce, Zr et Y, parmi tous les dopants, la composition $\text{BaSn}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{O}_3$ a révélé un ferromagnétisme à température ambiante parfait, ce qui attire l'attention sur son utilisation comme matériau spintronique [19].

Dans ce mémoire, nous étudions l'influence de Zn sur les propriétés structurales, élastiques et électroniques de BaSnO_3 . Alors, dans le premier chapitre de ce mémoire nous présentons la méthode de calcul et le code utilisé, dans le deuxième chapitre nous présentons les résultats obtenus des propriétés structurales, élastiques et électroniques de BaSnO_3 purs, puis ceux de $\text{Ba}_{0,875}\text{Zn}_{0,125}\text{SnO}_3$.

Bibliographie

- [1] Smith MG, Goodenough JB, Manthiram A, Taylor RD, Peng W, Kimbai CW (1992) Tin and antimony valence states in $\text{BaSn}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}\text{O}_3$ -d. *J Solid State Chem* 98 :181–186.
- [2] Krishnaswamy, K., Himmetoglu, B., Kang, Y., Janotti, A., and Van de Walle, C. G. (2017). First-principles analysis of electron transport in BaSnO_3 . *Physical Review B*, 95(20), 205202.
- [3] Mizoguchi, H., Woodward, P. M., Park, C. H., and Keszler, D. A. (2004). Strong near-infrared luminescence in BaSnO_3 . *Journal of the American Chemical Society*, 126(31), 9796-9800.
- [4] Ostrick, B., Fleischer, M., Lampe, U., and Meixner, H. (1997). Preparation of stoichiometric barium stannate thin films : Hall measurements and gas sensitivities. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 44(1-3), 601-606
- [5] Borse, P. H., Joshi, U. A., Ji, S. M., Jang, J. S., Lee, J. S., Jeong, E. D., and Kim, H. G. (2007). Band gap tuning of lead-substituted BaSnO_3 for visible light photocatalysis. *Applied physics letters*, 90(3), 034103.
- [6] Omeiri, S., Hadjarab, B., Bouguelia, A., and Trari, M. (2010). Electrical, optical and photoelectrochemical properties of BaSnO_3 : Applications to hydrogen evolution. *Journal of alloys and compounds*, 505(2), 592-597.
- [7] Lee, C. W., Kim, D. W., Cho, I. S., Park, S., Shin, S. S., Seo, S. W., and Hong, K. S. (2012). Simple synthesis and characterization of SrSnO_3 nanoparticles with enhanced photocatalytic activity. *International journal of hydrogen energy*, 37(14), 10557-10563.
- [8] Wang, W., Bi, J., Wu, L., Li, Z., and Fu, X. (2009). Hydrothermal synthesis and catalytic performances of a new photocatalyst CaSnO_3 with microcube morphology. *Scripta Materialia*, 60(3), 186-189.

- [9] Krishnaswamy, K., Bjaalie, L., Himmetoglu, B., Janotti, A., Gordon, L., and Van de Walle, C. G. (2016). BaSnO₃ as a channel material in perovskite oxide heterostructures. *Applied Physics Letters*, 108(8), 083501.
- [10] Kim, H. J., Kim, U., Kim, H. M., Kim, T. H., Mun, H. S., Jeon, B. G., ... and Char, K. (2012). High mobility in a stable transparent perovskite oxide. *Applied Physics Express*, 5(6), 061102.
- [11] Kim, H. J., Kim, U., Kim, T. H., Kim, J., Kim, H. M., Jeon, B. G., ... and Kim, K. H. (2012). Physical properties of transparent perovskite oxides (Ba, La) SnO₃ with high electrical mobility at room temperature. *Physical Review B*, 86(16), 165205.
- [12] Rajasekaran, P., Kumaki, Y., Arivanandhan, M., Khaleeullah, M. M. S. I., Jayavel, R., Nakatsugawa, H., ... and Shimomura, M. (2020). Effect of Sb substitution on structural, morphological and electrical properties of BaSnO₃ for thermoelectric application. *Physica B : Condensed Matter*, 597, 412387.
- [13] Cho, H. J., Sato, K., Wei, M., Kim, G., and Ohta, H. (2020). Effect of lattice distortions on the electron and thermal transport properties of transparent oxide semiconductor Ba_{1-x}Sr_xSnO₃ solid solution films. *Journal of Applied Physics*, 127(11), 115701.
- [14] Rajasekaran, P., Kumaki, Y., Arivanandhan, M., Khaleeullah, M. M. S. I., Jayavel, R., Nakatsugawa, H., ... and Shimomura, M. (2020). Effect of Sb substitution on structural, morphological and electrical properties of BaSnO₃ for thermoelectric application. *Physica B : Condensed Matter*, 597, 412387.
- [15] Balamurugan, K., Kumar, N. H., Chelvane, J. A., and Santhosh, P. N. (2009). Room temperature ferromagnetism in Fe-doped BaSnO₃. *Journal of alloys and compounds*, 472(1-2), 9-12.
- [16] Alaan, U. S., Shafer, P., N'Diaye, A. T., Arenholz, E., and Suzuki, Y. (2016). Gd-doped BaSnO₃ : A transparent conducting oxide with localized magnetic moments. *Applied Physics Letters*, 108(4), 042106.
- [17] Liu, Q., He, Y., Li, H., Li, B., Gao, G., Fan, L., and Dai, J. (2014). Room-temperature ferromagnetism in transparent Mn-doped BaSnO₃ epitaxial films. *Applied Physics Express*, 7(3), 033006.
- [18] Avinash, M., Muralidharan, M., and Sivaji, K. (2020, November). Effects of Pr doping on the structural, morphological, vibrational and magnetic properties of barium stannatepe-

rovskite compounds. In American Institute of Physics Conference Series (Vol. 2265, No. 1, p. 030547).

- [19] Yakout, S. M., Mousa, H. A., Handal, H. T., and Sharmoukh, W. (2020). Role of non-magnetic dopants on the room temperature ferromagnetism and optical properties of BaSnO₃ perovskite. *Journal of Solid State Chemistry*, 281, 121028.

Chapitre 1

Méthodes de calcul DFT

1.1 Introduction

L'étude théorique des propriétés des matériaux solides contenant plusieurs électrons et noyaux en interactions mutuelles passe par la résolution de l'équation de Schrödinger, en utilisant plusieurs approximations, équations, méthodes et théories.

La première approximation utilisée est celle de Born et Oppenheimer, ensuite celle de Hartree-Fock arrivant à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les équations de Kohn-Sham. Avec l'apparition de la DFT, plusieurs méthodes (approximations) ont été développées et mises au point pour résoudre l'équation de Schrödinger ; elles diffèrent par le potentiel, la densité de charge et la base sur laquelle les fonctions d'onde sont développées.

Dans ce chapitre, nous allons présenter l'une des méthodes classée parmi les méthodes efficaces, non coûteuses et applicables à plusieurs familles de matériaux.

C'est la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées avec un potentiel complet (FP-LAPW) qui a émergé comme une technique avec une efficacité computationnelle raisonnable pour simuler les propriétés électroniques des matériaux sur la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La densité de charge, le potentiel et la fonction d'onde sont pris en compte avec une grande précision.

La méthode FP-LAPW est universellement applicable à tous les atomes du tableau périodique, en particulier aux métaux de transition, aux terres rares et aux systèmes multi-atomiques avec des structures compactes et ouvertes. Les structures ouvertes telles que les surfaces, les agrégats, les molécules organiques et inorganiques ainsi que les fils peuvent également être traités sans problème.

1.2 Equation de Schrödinger

Afin d'étudier théoriquement les propriétés d'un matériau solide composé d'un grand nombre de noyaux et d'électrons (M : noyaux et N : électrons) en interaction, l'équation de Schrödinger mentionnée ci-dessous (1.1) devrait être résolue.

$$H\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

Dans cette équation, E est l'énergie totale du système, H est l'Hamiltonien et Ψ est la fonction d'onde. L'Hamiltonien total du système comme le montre l'équation (1.2), contient

plusieurs termes : les énergies cinétiques des électrons T_e et des noyaux T_n et les énergies potentielles représentant les interactions coulombiennes répulsives entre les électrons V_{e-e} , entre les noyaux V_{n-n} et attractives entre les électrons et les noyaux V_{e-n} .

$$H_{tot} = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{e-n} \quad (1.2)$$

Malheureusement, à part quelques systèmes, il est impossible de résoudre cette équation en raison du grand nombre de particules impliquées (M noyaux plus N électrons), la fonction d'onde comptant $(3N+3M)$ variables. A cause de cette difficulté, des approximations ont été mises au point et dont la première a été établie en 1927 par Max Born et Julius Robert Oppenheimer [1]

1.3 Approximation de Born-Oppenheimer

Born et Oppenheimer ont pris en compte la grande masse des noyaux par-rapport à celle des électrons. Dans ces conditions les noyaux peuvent être considérés immobiles, c'est-à-dire que leur énergie cinétique T_n est nulle et leur énergie potentielle résultant de l'interaction répulsive entre eux V_{n-n} est constante. Autrement dit, les mouvements nucléaire et électronique sont séparés. Ce concept a permis d'établir un Hamiltonien électronique H_e (1.3) et une fonction d'onde électronique ϕ_e .

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-n} \quad (1.3)$$

Certes, l'approximation de Born et Oppenheimer apporte une simplification considérable au problème mais l'existence des interactions électron-électron empêchent la résolution totale du problème.

1.4 Approximation de Hartree-Fock

L'approximation proposée par Hartree [2] consiste à réécrire la fonction d'onde électronique de électrons sous forme d'un produit de fonctions d'ondes mono-électroniques ϕ_i (1.4).

$$\phi_e = \prod_{i=1}^N \phi_i = \phi_1 \cdot \phi_2 \cdot \phi_3 \dots \phi_N \quad (1.4)$$

L'Hamiltonien électronique H_e devient la somme des Hamiltoniens mono-électroniques H_i (1.5) :

$$H_e = \sum_{i=1}^N H_i = H_1 + H_2 + H_3 \dots + H_N \quad (1.5)$$

Dans cette approximation, le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte, donc la fonction d'onde est symétrique au lieu d'être antisymétrique, ceci a été réglé par Fock [3] [4], qui a remplacé le produit de fonctions d'ondes mono-électroniques par un déterminant de Slater formé par les fonctions d'ondes mono-électroniques ϕ_i , la fonction d'onde électronique ϕ_e devient alors (1.6) :

$$\phi_e = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \phi_1(r_1) \dots \phi_2(r_2) \\ \dots \\ \phi_n(r_n) \end{bmatrix} \quad (1.6)$$

Où :

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: La constante de normalisation.

Grace à Fock, la fonction d'onde électronique devient antisymétrique. Les équations de Hartree-Fock (1.7) :

$$H_i = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{noyau} + V_H + V_x \quad (1.7)$$

Où : le premier terme est l'énergie cinétique, le second terme (V_{noyau}) représente le potentiel généré par les noyaux, le troisième terme (V_H) est le potentiel de Hartree, potentiel généré par tous les autres électrons, tandis que le quatrième terme (V_x) est le potentiel d'échange.

1.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Au début des années 1920, Lewellyn Thomas et Enrico Fermi [5] [6] ont proposé d'utiliser la densité électronique notée $\rho(r)$ qui ne dépend que de 3 variables à la place de la fonction d'onde qui dépend de $3N$ variables pour déterminer les propriétés d'un système de N électrons. Pour les systèmes magnétiques, lorsque les deux orientations de spin (up et down) sont présentes en compte, la densité électronique ne dépend que de 6 variables tandis que la fonction d'onde dépend de $6N$ variables.

Au début des années 1960, Hohenberg-Kohn et Kohn-Sham [7] [8] publient deux articles qui donnent lieu à la naissance d'une nouvelle théorie nommée la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Fonctionnel Theory), basée sur les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn et les équations de Kohn-Sham. Dans cette partie, nous allons décrire les fondements essentiels de cette théorie.

1.5.1 Théorème de Hohenberg et Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn énoncent deux théorèmes s'appliquant à tout système de particules en interaction dans un potentiel externe.

Premier Théorème

Pour un système à plusieurs électrons en interaction dans un potentiel externe (V_{ext}), l'énergie totale de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$ (1.8) :

$$E = E[\rho] \quad (1.8)$$

Notons ici que, pour un système polarisé en spin, E devient une fonctionnelle des deux orientations de spin (1.9) :

$$E[\rho] = E[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] \quad (1.9)$$

Deuxième théorème

La densité électronique $\rho_0(r)$ qui minimise l'énergie totale est la densité exacte de l'état fondamentale. Donc, l'énergie totale fonctionnelle de $\rho_0(r)$ notée $E[\rho_0(r)]$ est l'énergie totale minimale de l'état fondamental.

La fonctionnelle d'énergie totale est donnée par (1.10) :

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho V_{ext}(r) d^3r \quad (1.10)$$

Où $F_{HK}[\rho]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn (1.11), elle contient l'énergie cinétique T et l'énergie potentielle due à l'interaction électron-électron E_{e-e} :

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{e-e}[\rho] \quad (1.11)$$

Il ne reste que la connaissance des expressions des deux termes de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

1.5.2 Equations de Kohn-Sham

Kohn et Sham remplacent le système réel d'électrons en interaction dans un potentiel externe par un autre système fictif d'électrons non-interagissant baignons dans un potentiel effectif, dont les deux systèmes ont la même densité $\rho(r)$.

La fonctionnelle $E(\rho)$ a la forme (1.12) :

$$E[\rho] = T_S[\rho] + E_H[\rho] + E_{x-c}[\rho] + \int \rho V_{ext}(r) d^3r \quad (1.12)$$

Avec :

$T_S[\rho]$: L'énergie cinétique du système d'électrons non-interagissant.

$E_H[\rho]$: Terme de Hartree, l'interaction Coulombienne classique.

$E_{x-c}[\rho]$: L'énergie d'échange et de corrélation, donnée par (1.13) :

$$E_{x-c}[\rho] = [T[\rho] - T_S[\rho]] + [E_{e-e}[\rho] - E_H[\rho]] \quad (1.13)$$

A ce stade, Kohn et Sham fournissent trois équations :

La première est l'équation effective d'une particule (1.14) :

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff} \right\} \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad (1.14)$$

La seconde équation représente le potentiel effectif (1.15) :

$$V_{eff} = V_{ext}(r) + E_H(r) + E_{x-c}(r) \quad (1.15)$$

Avec :

$E_{x-c}(r)$: Potentiel d'échange-corrélation.

La troisième équation représente la densité électronique (1.16) :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \quad (1.16)$$

Maintenant, il ne reste que la connaissance de l'énergie $E_{x-c}[\rho]$

et le potentiel $V_{x-c}[\rho]$

d'échange et de corrélation car si ces deux termes sont connus, la résolution des équations de Kohn et Sham (II. 15, II. 16 et II. 17) devient possible, elle se fait d'une manière itérative, commençant par une densité électronique initiale notée (ρ_i^{in}) , nous pouvons obtenir le potentiel

$V_{eff}(r)$, On résout l'équation de Kohn-Sham II. 16, puis on calcule une nouvelle densité notée (ρ_i^{out})

, si cette dernière se diffère de

(ρ_i^{in})

les deux densités

$(\rho_i^{in}$ et $\rho_i^{out})$

sont mixer

et une nouvelle densité

(ρ_{i+1}^{in})

est obtenue comme suit (1.17) :

$$\rho_{i+1}^{in} = \alpha \rho_i^{out} + (1 - \alpha) \rho_i^{in} \quad (1.17)$$

Dont, (i) représente l' (i^e) itération, tandis que (α) est un paramètre de mixage. Ceci est répété jusqu'à la convergence, comme il est représenté sur la Figure 1.1.

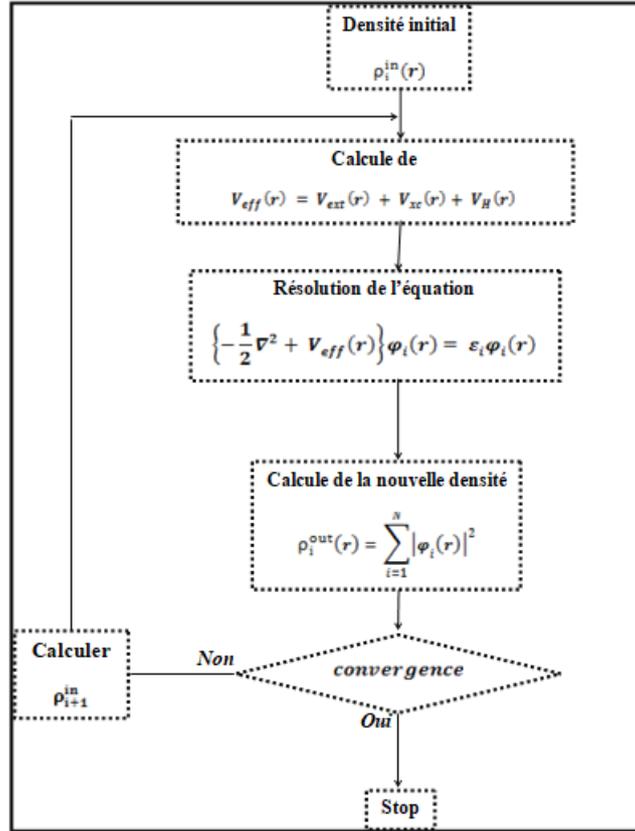


FIGURE 1.1 – Organigramme du cycle auto-cohérent.

1.5.3 Terme d'échange-corrélation

La multiplication des approximations pour le terme d'échange-corrélation est toujours active et d'actualité. Actuellement, beaucoup d'approximations sont disponibles et chacune est qui sont plus ou moins appropriée pour une étude particulière, leur efficacité est jugée à travers les résultats obtenus qui sont dans la plus part des cas comparés aux résultats expérimentaux. La sélection d'une approximation dépend fortement de type du matériau à étudier.

Approximation de la densité locale (LDA)

En 1965 Kohn et Sham [9] considèrent, que le système électronique inhomogène est localement homogène, et la densité est localement uniforme, ce qui facilite le calcul de l'énergie d'échange-corrélation notée $(E_{x-c}^{LDA}[\rho(r)])$ (1.18). C'est pour cette raison que l'approximation est nommée 'approximation de la densité locale (LDA)', (Local Density Approximation).

$$E_{x-c}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{x-c}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad (1.18)$$

Où, $(\epsilon_{x-c}^{LDA}[\rho(r)])$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz d'électrons homogène de densité $\rho(r)$, elle est la somme de deux énergies : l'énergie de corrélation $(\epsilon_c^{LDA}[\rho(r)])$, qui peut être calculée avec plusieurs paramétrisations proposées, et l'énergie d'échange $(\epsilon_x^L DA[\rho(r)])$ qui peut être calculée par la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac [10].

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par (1.19) :

$$V_x^L DA(r) = \frac{\delta E_x - c^L DA[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (1.19)$$

Nous pouvons conclure qu'avec cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation dépend uniquement de la densité électronique locale et que la qualité des résultats de calculs dépend de son uniformité.

Notons ici que, dans le cas de spin polarisé (1.20) :

$$E_{x-c} LDA[\rho^\uparrow(r), \rho^\downarrow(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{x-c} LDA[\rho^\uparrow(r), \rho^\downarrow(r)] d^3 r \quad (1.20)$$

Approximation du gradient généralisé (GGA)

Une autre approximation pour l'énergie d'échange-corrélation est établie ; elle est nommée l 'approximation du gradient généralisé' (Generalized Gradient Approximations GGA) ; elle diffère de la LDA par la façon dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation E_{x-c} est approximée. La GGA fait intervenir en fonction de la densité électronique ($\rho(r)$) et son gradient ($\nabla\rho(r)$) (1.21) :

$$E_{x-c} GGA[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{x-c} GGA[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3 r \quad (1.21)$$

$\epsilon_{x-c}^G GA[\rho(r), \nabla\rho(r)]$: La fonctionnelle d'échange-corrélation dépend de la densité électronique $\rho(r)$ et de son gradient $\nabla\rho(r)$. Plusieurs paramétrisations sont faites pour la GGA [11] [12] [13] [14].

Notons ici que, dans le cas de spin polarisé (1.22) :

$$E_x - c[\rho^\uparrow(r), \rho^\downarrow(r)] = \int \rho(r) \epsilon_x - c^G GA[\rho^\uparrow(r), \rho^\downarrow(r), \nabla\rho^\uparrow(r), \nabla\rho^\downarrow(r)] d^3 r \quad (1.22)$$

Approche mBJ

Comme il est connu, les approximations LDA et GGA sous-estiment beaucoup l'énergie du Gap surtout pour le cas des semiconducteurs ; bien évidemment il existe d'autres méthodes qui

fournissent des résultats plus proches de ceux détenus expérimentalement comme les fonctionnels hybrides et la méthode GW ; mais malheureusement ces dernières, sont plus couteuses. Pour améliorer les résultats prédits, en 2006 Becke et Johnson [15] ont combiné leur propre potentiel d'échange, noté BJ , au potentiel de corrélation de la LDA , donnant naissance à une nouvelle approche nommée BJLDA. En 2007 Tran et Blaha [16] ont étudié une série de matériaux avec l'approche nommée BJLDA, mais les résultats trouvés n'étaient pas convainquant, l'énergie du gap est toujours sous-estimée. Tran et Blaha, en se basant sur la BJLDA, ont amélioré les résultats prédits d'une façon appréciable en introduisant une modification au potentiel d'échange BJ qui devient mBJ (modified Becke Johnson) et qui est souvent désigné par TB, c'est-à-dire Tran et Blaha. Une grande amélioration des énergies du gap a été observée suite à l'utilisation de la mBJLDA, Figure [17].

Le potentiel mBJLDA est de la forme [18] (1.23) :

$$V_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cV_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2)\frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{5}{12}}\sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (1.23)$$

Le terme $V_{x,\sigma}^{BR}(r)$ représente le potentiel de Becker-Roussel (BR) [19] modélisant le potentiel coulombien créé par les trous d'échange, $\rho_{\sigma}(r)$ est la densité électronique dépendante du spin, $t_{\sigma}(r)$ représente la densité d'énergie cinétique et enfin, nous avons le paramètre c (1.24) :

$$c = \alpha + \left(\beta \frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)} d^3r\right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.24)$$

α et β sont des paramètres réglables (par défaut, leur valeurs sont : $\alpha = -0.012$ et $\beta = 1.023Bohr^{\frac{1}{2}}$, tandis que est le volume de la cellule unitaire 1.2.

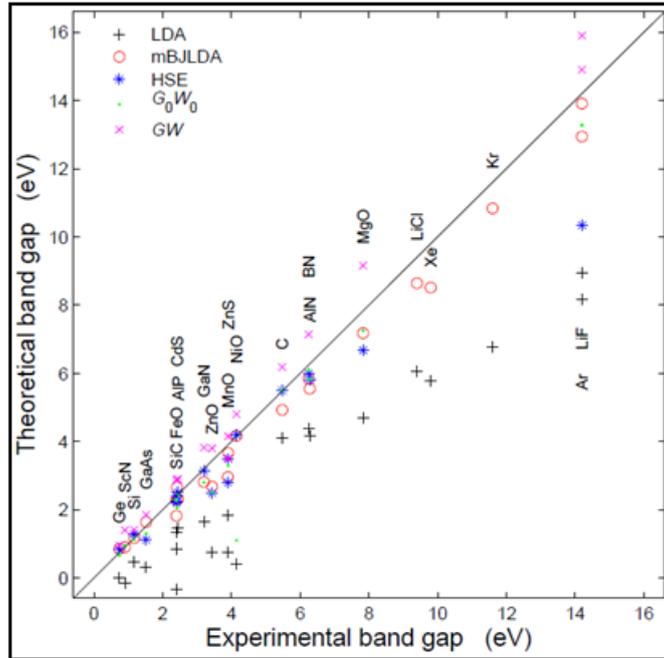


FIGURE 1.2 – Résultats des tests obtenus par la méthode de Tran et Blaha

1.6 Méthode des ondes planes augmentées APW

La méthode des ondes planes augmentées, notée APW (Augmented Plane Wave), a été établie en 1937 par Slater [20] dans le but de résoudre les équations de Kohn-Sham. Les électrons sont considérés éloignés des noyaux, par conséquent ils sont considérés libres et peuvent donc être décrits par des ondes planes. Alors que ceux qui sont proches des noyaux sont fortement liés aux noyaux. Leur comportement est semblable à celui d'un atome libre et peuvent être décrits plus efficacement par des fonctions de type atomique.

Le principe de cette méthode est de traiter l'espace comme étant composé de deux régions comme la montre la Figure 1.3.

Région 1 : Des sphères qui ne chevauchent pas, centrées sur les sites atomiques, appelées sphères Muffin-Tin (notés sphères MT) de rayon R_α à l'intérieur desquelles le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales.

Région 2 : Une région interstitielle, représentant l'espace inoccupé par les sphères Muffin-Tin. Dans cette région, le potentiel est supposé constant et les fonctions d'ondes sont des ondes planes.

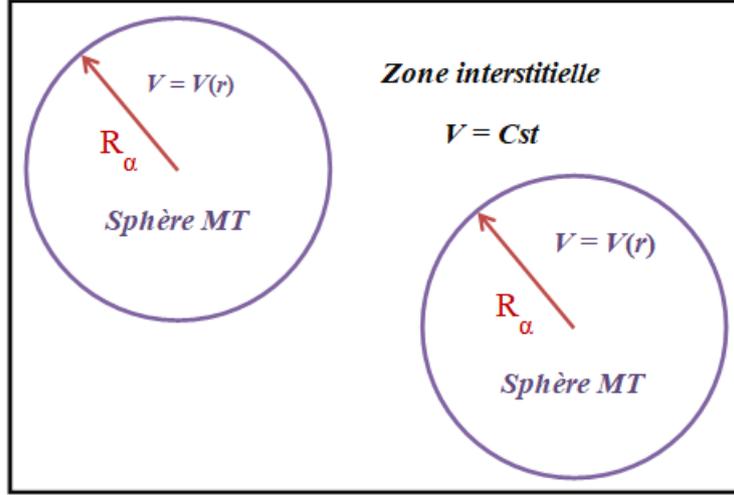


FIGURE 1.3 – Division de l'espace en deux régions : région des sphères MT et région interstitielle.

Le potentiel est défini comme suit (1.25) :

$$\begin{cases} V(r) & r > R_\alpha \\ Constant & r < R_\alpha \end{cases} \quad (1.25)$$

$V(r)$: Représente le potentiel Muffin-Tin.

Les fonctions de base sont définies comme suit (1.26) :

$$\begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (1.26)$$

Avec :

Ω : Le volume de la cellule élémentaire.

C_G et A_{lm} : Les coefficients du développement.

$Y_{lm}(r)$: Les harmoniques sphériques.

G : Le vecteur du réseau réciproque.

K : Le vecteur d'onde dans la zone irréductible de Brillouin.

La fonction $U_l(r)$ est la solution radiale de l'équation (1.27) :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r, E_l) = 0 \quad (1.27)$$

Afin d'éviter la discontinuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients des ondes C_G planes correspondant aux

régions interstitielles (1.28) :

$$A_{lm} = \frac{\pi i^l}{\Omega^{\frac{1}{2}} U_l R_\alpha} \sum_G C_G J_l(|K + J|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + J) \quad (1.28)$$

j_l : La fonction de Bessel.

L'origine est prise au centre de la sphère et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir des coefficients C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW.

1.7 Inconvénients de la méthode APW

La méthode APW ne peut pas obtenir les valeurs propres d'une seule diagonalisation en raison du paramètre ϕ , inconnu dans l'équation de $\phi(r)$.

Une séparation des fonctions radiales et des fonctions d'ondes planes est produite à la surface de la sphère MT. Si la fonction $U_l(r, E_l)$ devient nulle, ceci est souvent appelé le problème d'asymptote et il représente l'inconvénient majeur de la méthode APW.

1.8 Méthode LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) (Linearized augmented plane wave) [21], les fonctions de bases à l'intérieur des sphères sont des combinaisons linéaires des fonctions

radiales $U_l(r, E_l)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $U'_l(r)$, multipliées par les harmoniques sphériques $Y_{lm}(r)$. U'_l la dérivée de U_l par rapport à l'énergie (1.30) doit satisfaire la condition ci-dessous (1.29) :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU'_l(r, E_l) = rU_l(r, E_l) \quad (1.29)$$

$$U'_l = \frac{\partial U_l}{\partial E_l} \quad (1.30)$$

On a donc (1.31) :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U'_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (1.31)$$

Dans la zone interstitielle, les fonctions de base sont des ondes planes comme dans la méthode APW, alors que dans les sphères MT, les fonctions de base dépendent non

seulement de U_l mais aussi de U'_l . Il est très clair que la méthode LAPW est donc plus flexible que la méthode APW. Dans les sphères MT, les coefficients B_{lm} sont de même nature que A_{lm} .

Lorsque E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire est utilisée pour mieux représenter la fonction radiale $U_l(r)$ (1.32) :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)U'_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (1.32)$$

Notons que, par rapport à la méthode APW, les erreurs sur les fonctions d'onde et sur l'énergie de bande sont respectivement de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et $(E - E_l)^4$.

Le problème d'asymptote est éliminé définitivement puisque, même si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sera U'_l différent de zéro.

Rappelons que, les électrons de cœur, entièrement localisés dans la sphère MT, sont appelés états de cœur; quant à l'autre type d'électrons ce sont des électrons de valence, existant en dehors de la sphère MT et se lient à d'autres atomes. Cependant, pour de nombreux éléments, les électrons ne peuvent pas être clairement distingués comme ça. Certains états ne sont pas contenus dans les états de cœur, ni se trouvent dans les états de valence et sont, par conséquent appelés états de semi-cœur, ils ont le même nombre quantique angulaire l que les états de valence mais leur un nombre quantique principal n est inférieur. Il est donc difficile d'utiliser une énergie pour déterminer les états ayant la même valeur de l . Ce dilemme est résolu en introduisant des orbitales locales (locals orbitals : LO).

1.9 Méthode LAPW+LO

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées plus orbitales locales, notée (LAPW+LO), est introduite par Singh [22] dans le but de fournir une bonne description des états du semi-cœurs. Les orbitales locales (LO) sont sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions

radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions (1.33) (1.34) :

$$\phi(r) = 0 \quad (1.33)$$

$$\phi(r) = [A_{lm}U_l(r, E_{l1}) + B_{lm}U'_l(r, E_{l1}) + C_{lm}U_l(r, E_{l1})]Y_{lm}(r) \quad (1.34)$$

Où les coefficients) sont de même nature que les coefficients et . Cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

1.10 Méthode APW + lo

La combinaison des avantages des deux méthodes précédentes a été faite par Sjösted, Nordström et Singh [23], donnent lieu à la naissance de la méthode « APW + lo», qui utilise une base indépendante de l'énergie, comme la méthode LAPW+LO, avec la même taille que la base utilisée dans la méthode APW.

Les orbitales locales (lo) dans la méthode APW + lo sont définies comme suit :

Les APW's avec un ensemble d'énergies E_l fixées sont définies comme suit :

1.11 Code Wien2k

Le code WIEN2k [18] est basé sur la méthode FP- (L) APW, il peut seulement être appliqué aux systèmes périodiques et est donc principalement utilisé pour les calculs des matériaux cristallins. WIEN2k comporte deux parties principales comme le montre la Figure-II 4. La première partie est l'initialisation (partie gauche de la Figure 1.4), qui sert à vérifier si les sphères MT chevauchent, génère un nouveau fichier de structure en fonction de son groupe d'espace, détecte ses opérations de symétrie, génère un k-mesh dans la zone de Brillouin BZ, et obtient la densité d'essai d'entrée. Les différents programmes utilisés par Wien2K sont indépendants et sont rédigés en FORTRAN 90 et ils sont liés par le C-SHEL SCRIPT. Les programmes de l'initialisation sont résumés comme suit :

NN : Enumère les distances entre les plus proches voisins et aide à déterminer la valeur du rayon atomique de la sphère.

LSTART : Génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme les états du cœur avec ou sans orbitales locales.

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

KGEN : Génère une maille k dans la zone de Brillouin.

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

La deuxième partie est nommée le cycle auto-cohérent ou champ auto-cohérent noté SCF (Self Consistent Field) (partie droite de la Figure 1.4). Il calcule le potentiel utilisé dans l'équation KS, diagonalise les matrices hamiltoniennes et de chevauchement, génère des valeurs propres et des vecteurs propres, intègre tous les états de valence et obtient la densité d'électrons de valence, résout le calcul atomique et obtient la densité électronique de cœur, mélange les deux densités électroniques avec l'ancienne densité électronique totale et obtient la nouvelle densité électronique totale. Les programmes de SCF sont résumés comme suit :

LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité.

LAPW1 : Calcul les valeurs et les vecteurs propres.

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

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

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

Par la suite, il vérifie si les critères de convergence sur la densité électronique totale ou sur l'énergie totale... du système sont satisfaits ; si oui il s'arrête sinon il recommence.

En plus des deux parties principales, WIEN2k a beaucoup de paquets supplémentaires à évaluer et une variété de propriétés du système : l'optimisation de la géométrie, propriétés électroniques (la densité d'états, structure de bande), magnétiques (moments magnétique totaux et partiels), élastiques (constante élastique), optiques...

Deux types de modes de parallélisations sont implémentés dans le code WIEN2k pour augmenter l'efficacité du calcul.

L'un est la parallélisation de k -point, qui distribue les calculs pour les différents k -points sur plusieurs processeurs.

Cette méthode n'est utile que pour les petits calculs et une faible bande passante de com-

munication entre les processeurs.

Si nous allons à de grands systèmes avec peu de k-points, la parallélisation à grains fins peut être appliquée en plus. Les matrices hamiltoniennes et de chevauchement sont diagonalisées pour chaque point-k sur des processeurs différents. La vitesse de cette méthode dépend fortement de la communication entre les processeurs, du nombre de processeurs et de la taille de la matrice.

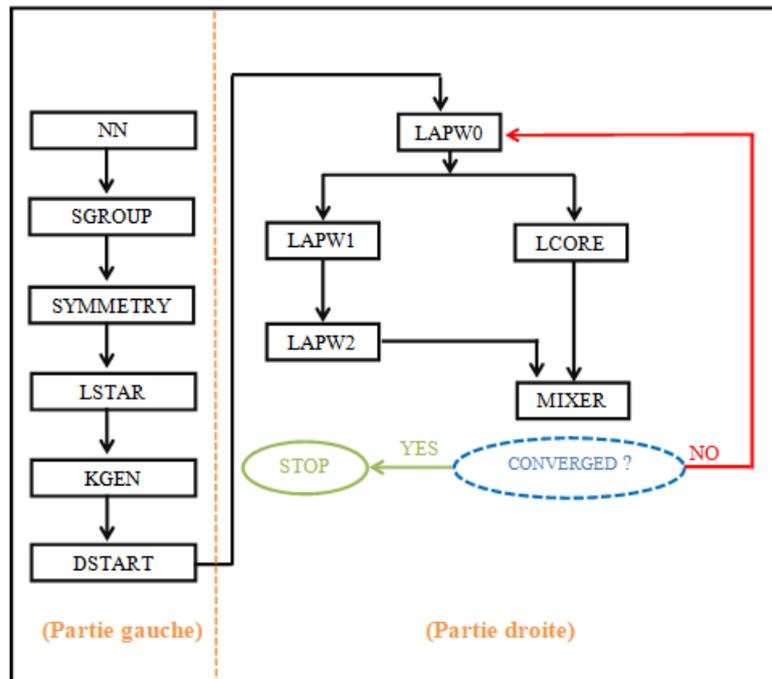


FIGURE 1.4 – Organigramme des programmes du code Wien2k.

Bibliographie

- [1] Born, M., and Oppenheimer, R. (1927). Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20), 457-484.
- [2] Hartree, D. R. (1928, January). 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* (Vol. 24, No. 1, pp. 89-110). Cambridge University Press.
- [3] Fock, V. (1930). Näherungsmethode zur Lösung des quanten mechanischen Mehrkör per problems. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 61(1), 126-148.
- [4] Fock, V. (1930). „Selfconsistent field “mit Austausch für Natrium. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 62(11), 795-805.
- [5] Thomas, L. H. (1927, January). The calculation of atomic fields. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* (Vol. 23, No. 5, pp. 542-548). Cambridge University Press.
- [6] Fermi, E. (1928). Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Zeitschrift für Physik*, 48(1-2), 73-79.
- [7] Hohenberg, P., and Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.
- [8] Kohn, W., and Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.
- [9] Dirac, P. A. (1930, July). Note on exchange phenomena in the Thomas atom. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* (Vol. 26, No. 3, pp. 376-385). Cambridge University Press.
- [10] Langreth, D. C., and Mehl, M. J. (1983). Beyond the local density approximation in calculations of ground state electronic properties. *Physical Review B*, 28(4), 1809.

- [11] Lee, C., Yang, W., and Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2), 785.
- [12] Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, 38(6), 3098.
- [13] Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
- [14] Becke, A. D., and Johnson, E. R. (2006). A simple effective potential for exchange.
- [15] Tran, F., Blaha, P., and Schwarz, K. (2007). Band gap calculations with Becke–Johnson exchange potential. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 19(19), 196208.
- [16] Tran, F., and Blaha, P. (2009). Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Physical review letters*, 102(22), 226401.
- [17] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K. H., Kvasnicka, D., and Luitz, J. (2014). WIEN2k : An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties User’s Guide, WIEN2k 14.2.
- [18] Becke, A. D., and Roussel, M. R. (1989). Exchange holes in inhomogeneous systems : A coordinate-space model. *Physical Review A*, 39(8), 3761.
- [19] Ziman, J. M. (1972). *Principles of the Theory of Solids*. Cambridge university press.
- [20] Andersen, O. K. (1975). Linear methods in band theory. *Physical Review B*, 12(8), 3060.
- [21] Singh, D. (1991). Ground-state properties of lanthanum : Treatment of extended-core states. *Physical Review B*, 43(8), 6388.
- [22] Sjöstedt, E., Nordström, L., and Singh, D. J. (2000). An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. *Solid state communications*, 114(1), 15-20.
- [23] Hamann, D. R. (1979). Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 42(10), 662.

Chapitre 2

Résultats et discussion

2.1 Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques de BaSnO₃ pure

2.1.1 Propriétés structurales de BaSnO₃

La première étape que nous avons entamé dans notre étude est de vérifier la structure cristalline que notre composé se cristallise dans. A ce but, nous avons utilisé la relation (2.1) pour déterminer la valeur du facteur de tolérance et selon cette dernière nous pouvons déterminer la structure cristalline de la pérovskite BaSnO₃.

$$\tau = \frac{(r_{Ba} + r_O)}{\sqrt{2}(r_{Sn} + r_O)} \quad (2.1)$$

Selon [1], $r_{Ba} = 1.61 \text{ \AA}$, $r_{Sn} = 0.69 \text{ \AA}$ et $r_O = 1.35 \text{ \AA}$. Donc, le facteur de tolérance de la pérovskite BaSnO₃ est égale à 1.02, alors elle se cristallise dans la structure cubique.

Après la détermination de la structure cristalline, nous avons calculé le paramètre de réseau de notre pérovskite BaSnO₃ analytiquement avec la relation (2.2) tirés de [2].

$$a = 0.06742 + 0.49533(r_{Ba} + r_o) + 1.2856(r_{Sn} + r_O) \quad (2.2)$$

La valeur du paramètre de réseau obtenu analytiquement est mentionnée dans le Tableau 2.1.

On passe maintenant à l'étape de l'optimisation structurale, dans laquelle on utilise le code wien2k, on commence par la construction de la structure cristalline qui est représenté dans la Figure 2.1 :

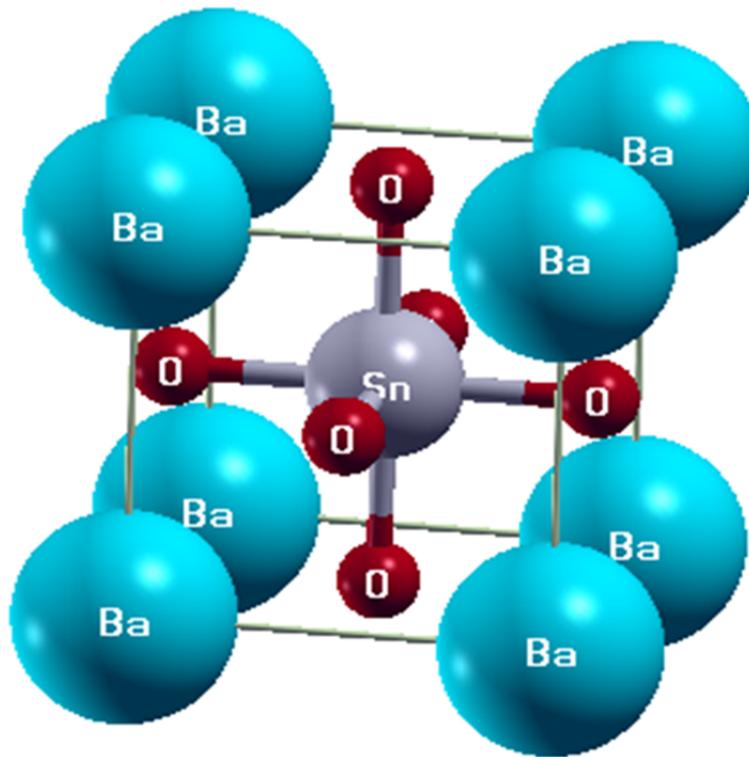


FIGURE 2.1 – Structure cristalline de BaSnO₃.

Puis on fait l'initialisation, on calcule l'énergie totale pour différents volumes, en fin on trace la courbe de la variation de l'énergie totale en fonction du volume qui est représentée dans la Figure 2.2 :

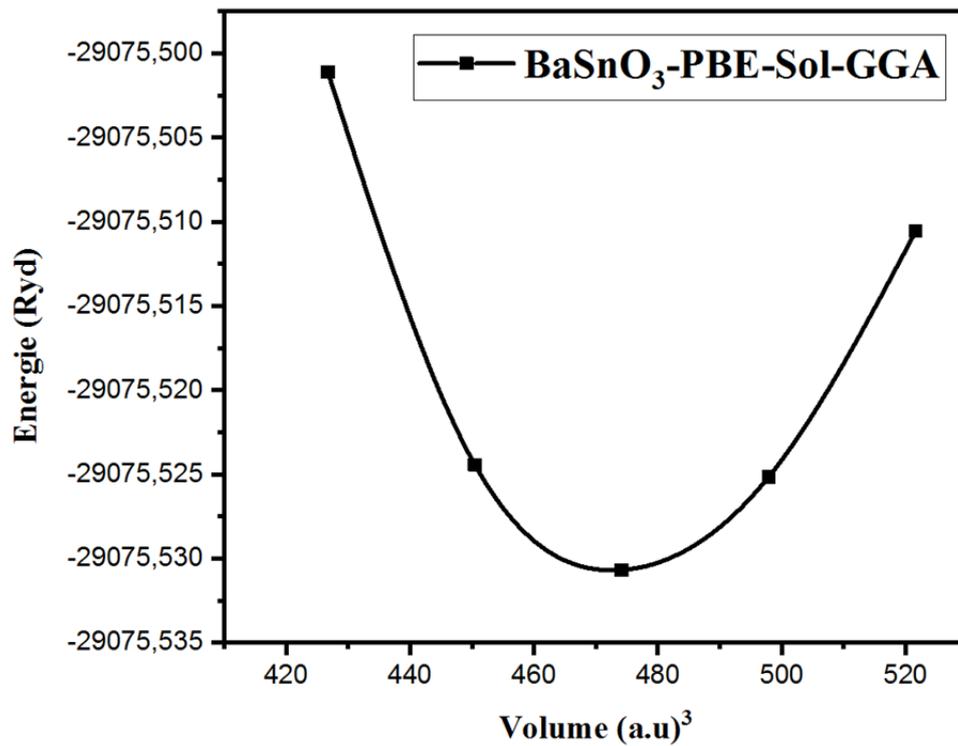


FIGURE 2.2 – Variation de l'énergie totale en fonction du volume de BaSnO₃.

La courbe de la variation de l'énergie totale en fonction du volume est ajustée à l'aide de l'équation d'état de Birch-Murnaghan (2.3) suivante [3] [4] :

$$E(V) = E_0 + \frac{9B_0V_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (2.3)$$

Dont : E_0 , V_0 et B_0 sont respectivement l'énergie, le volume et le module de compressibilité de l'état fondamental tandis que B' est la dérivée du module de compressibilité. Les valeurs des paramètres structuraux à équilibre tels que le paramètre du réseau (a) et le module de compressibilité (B) obtenus par l'optimisation structurale sont regroupées dans le Tableau 2.1 avec d'autres valeurs disponibles dans la littérature calculer théoriquement ou mesurer expérimentalement.

On remarque que la valeur du paramètre de réseau calculé avec l'approximation PBE-GGA est supérieure à la valeur expérimentale de 0.23, tandis que celle calculée analytiquement est supérieure à la valeur expérimentale de 0.9.

La valeur du module de compressibilité (B) calculé avec l'approximation PBE-GGA est inférieure à la valeur expérimentale.

TABLE 2.1 – Valeurs calculées du paramètre de réseau (a) et du module de compressibilité (B) de BaSnO_3 .

Paramètre	Valeur
a (Å) Analytique	4.156
a (Å) PBE-GGA	4.124
a (Å) Expérimentale	4.115 [5]
a (Å) Théorique	4.156 ; 4.186 [6] ; 4.059 [7]
B (GPa)	150.563
B (GPa) Expérimentale	145.8 [8]
B (GPa) Théorique	182.0 [7]

2.1.2 Propriétés élastiques de BaSnO₃

La théorie de l'élasticité traite le comportement des substances qui ont la propriété de reprendre leurs dimensions et leurs formes lorsque les forces qui produisent les déformations sont supprimées.

Tant que BaSnO₃ est cubique, nous calculons uniquement les trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} avec le code WIEN2K.

Les valeurs calculées de C_{11} , C_{12} et C_{44} sont regroupées dans le Tableau 2.1.2 avec d'autres valeurs disponible dans la littérature calculer théoriquement ou mesurer expérimentalement.

Le première remarque qu'on peut la faire est que la valeur de C_{11} est très grande par rapport aux valeurs de C_{12} et C_{44} .

Les conditions de stabilité mécanique pour un cristal cubique sont donnés par les équations (2.4), (2.5) et (2.6) suivants :

$$C_{11} - C_{12} > 0 \quad (2.4)$$

$$C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (2.5)$$

$$C_{44} > 0 \quad (2.6)$$

Ces conditions sont vérifiées, alors la pérovskite BaSnO₃ est mécaniquement stable.

La relation (2.7) définit le facteur d'anisotropie élastique (A) on fonction de C_{11} , C_{12} et C_{44} , ce dernier nous renseigne sur la possibilité de formation des défauts structuraux lors du processus de croissance du cristal :

$$A = \frac{2C_{44}}{(C_{11} - C_{12})} \quad (2.7)$$

Quand A est égale à 1 on dit que le cristal est isotrope, mais quand A est différent de 1 on dit que le cristal est anisotrope.

Pour notre pérovskite la valeur de A mentionnée dans le Tableau 2.1.2 est différente de 1, donc BaSnO₃ est anisotrope.

On a calculé les modules de cisaillement de Reuss G_R , de Voigt G_V et de Hill (G) avec les

équations (2.8), (2.9) et (2.10), [9], [10] et [11] respectivement, leurs valeurs sont mentionnées dans le Tableau 2.1.2.

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (2.8)$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (2.9)$$

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (2.10)$$

Le module de Young (E) ou module d'élasticité (longitudinale) ou encore module de traction, constante reliant la contrainte de traction (ou de compression) et la déformation du matériau isotrope, sa valeur est calculée avec l'équation (2.11) est mentionnée dans le Tableau 2.1.2.

$$E = \frac{9GB}{(3B + G)} \quad (2.11)$$

La valeur du module de compressibilité B calculée avec l'équation (2.12) est mentionnée dans le Tableau 2.1.2 est en bon accord avec celle calculée dans l'optimisation structurale.

$$B = \frac{C_{12} + 2C_{12}}{3} \quad (2.12)$$

Le coefficient de Poisson σ est calculé par l'équation (2.13), sa valeur est mentionnée dans le Tableau 2.1.2.

$$\sigma = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (2.13)$$

Selon [12] si σ est inférieure à 0.26 le matériau est fragile, mais si il est supérieure à 0.26 le matériau est ductile.

Pour la pérovskite BaSnO₃, la valeur de σ est inférieure à 0.26 donc cette pérovskite est fragile.

Le rapport de Pugh (B/G) [13] nous permet aussi de classer le matériau parmi les matériaux ductiles ou fragiles comme le coefficient de Poisson. Selon Pugh, si B/G est inférieure à 1.75 le matériau est fragile, mais si B/G est supérieure à 1.75 le matériau est ductile.

Pour la pérovskite BaSnO₃, la valeur de B/G mentionnée dans le Tableau 2.1.2 est inférieure

à la valeur critique 1.75, ceci confirme la fragilité de la pérovskite BaSnO₃.

TABLE 2.2 – Valeurs calculées des constantes élastiques indépendantes C₁₁, C₁₂ et C₄₄, de facteur d’anisotropie élastique (A), des modules de cisaillement de Reuss G_R, de Voigt G_V, et de Hill (G), du module de Young (E), du module de compressibilité (B), du coefficient de Poisson et du rapport de Pugh (B/G) de BaSnO₃.

Paramètre	Valeur
C ₁₁ (GPa)	282.313
C ₁₁ (GPa) Théorique	285.2 [7]
C ₁₂ (GPa)	85.043
C ₁₂ (GPa) Théorique	68.5 [7]
C ₄₄ (GPa)	94.297
C ₄₄ (GPa) Théorique	84.3 [7]
A	0.956
G _V (GPa)	96.032
G _R (GPa)	95.985
G (GPa)	96.008
G (GPa) Expérimentale	99.9 [8]
G (GPa) Théorique	93.2 [7]
E (GPa)	237.6
E (GPa) Expérimentale	244 [8]
E (GPa) Théorique	229.1 [8]
B (GPa)	150.799
sigma	0.237
sigma Théorique	0.229 [8]
B/G	1.57

On passe maintenant à l’étude de la dépendance directionnelle du module de compressibilité (B), de cisaillement (G) et de Young (E), ceci nous donne une idée approfondie sur l’anisotropie élastique de ces trois modules.

Comme notre pérovskite possède une structure cubique les dépendances directionnelles des modules de compressibilité (B), de cisaillement (G) et de Young (E) sont décrites par les trois équations (2.14), (2.15) et (2.16), respectivement :

$$\frac{1}{B} = (S_{11} + 2S_{12})(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2) \quad (2.14)$$

$$\frac{1}{G} = S_{44} - 4(S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2}S_{44})((\sin)^2\theta(\cos)^2\theta + 0.125(\sin)^4)(1 - \cos 4\phi) \quad (2.15)$$

$$\frac{1}{E} = S_{11} - 2(S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2}S_{44})(l_1^2l_2^2 + l_2^2l_3^2 + l_3^2l_1^2) \quad (2.16)$$

Dont : l_1 , l_2 et l_3 sont les cosinus directionnel, tandis que S_{11} , S_{12} et S_{44} sont les complicités élastiques.

Les Figures 2.3, 2.5 et 2.7 représentent les dépendances directionnelles du module de compressibilité (B), de cisaillement (G) et de Young (E) respectivement tandis que les figures 2.4 2.6 et 2.8 représentent les projections 2D de ces modules.

La déviation par rapport à la forme sphérique définit l'anisotropie du modules, d'après les Figures 2.3 2.5 2.7 on remarque que ces trois modules sont presque isotropes à des degrés divers.

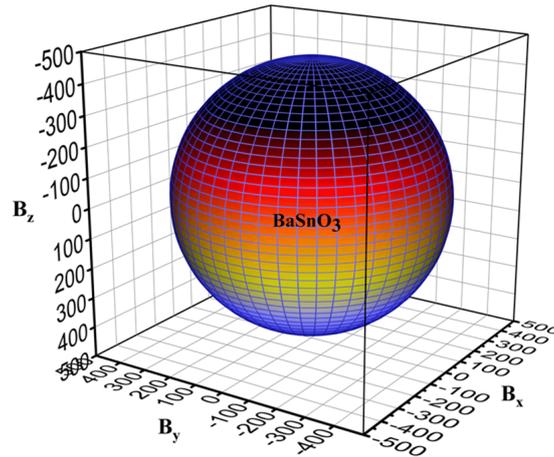


FIGURE 2.3 – Dépendance directionnelle du module de compressibilité (B) de BaSnO₃.

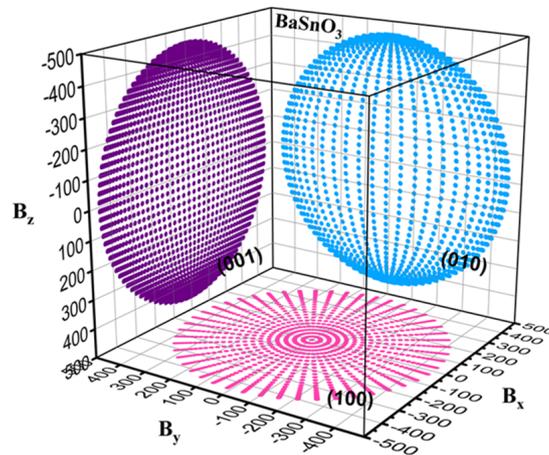


FIGURE 2.4 – Projection 2D du module de compressibilité (B) de BaSnO₃.

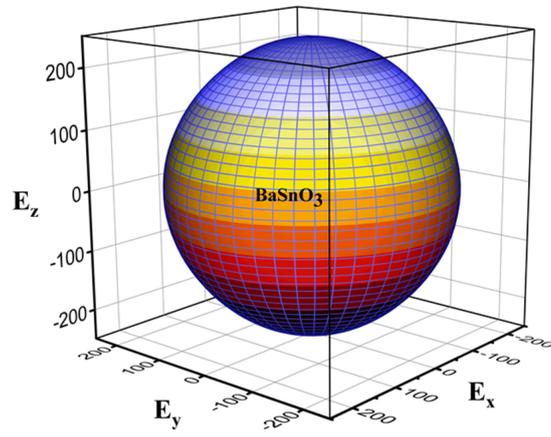


FIGURE 2.5 – Dépendance directionnelle du module de Young (E) de BaSnO_3 .

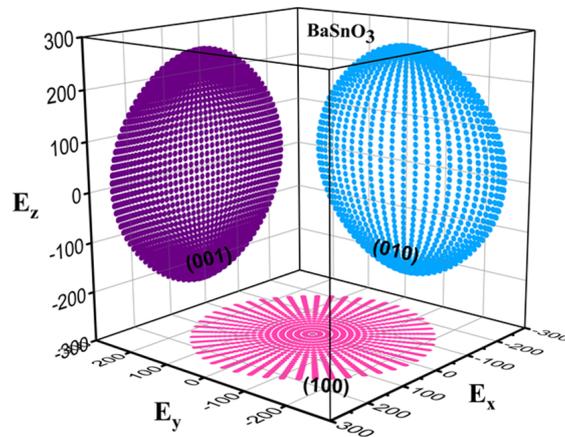


FIGURE 2.6 – Projection 2D du module de Young (E) de BaSnO_3 .

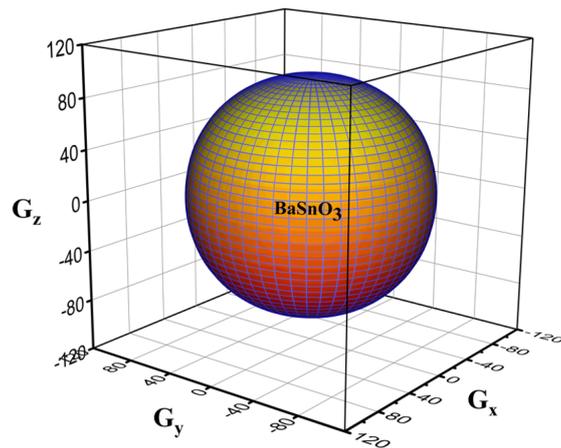


FIGURE 2.7 – Dépendance directionnelle du module de cisaillement (G) de BaSnO_3 .

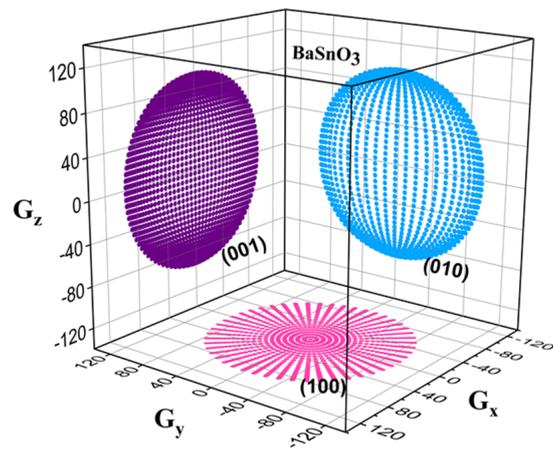


FIGURE 2.8 – Projection 2D du module de cisaillement (G) de BaSnO_3 .

2.1.3 Propriétés électroniques de BaSnO₃

L'étude du comportement électronique est très importante, puisque elle nous permet de classer le matériau de l'étude et sélectionner le domaine d'application de ce dernier. Pour cela nous étudions les structures de bande d'énergie et les densités d'états électroniques, cette étude est faite avec l'approche TB-mBJ.

La structure de bandes de BaSnO₃ est représentée dans la Figure 2.9, dès la première vue on peut dire que la pérovskite BaSnO₃ est un matériau semi-conducteur, possède un gap indirect puisque le maximum de la bande de valence se produit au point (R), tandis que le minimum de la bande de conduction se produit au point (Γ), ceci est bien claire dans la Figure 2.10 où nous avons effectué un zoom avant sur la partie autour du niveau de Fermi (E_F).

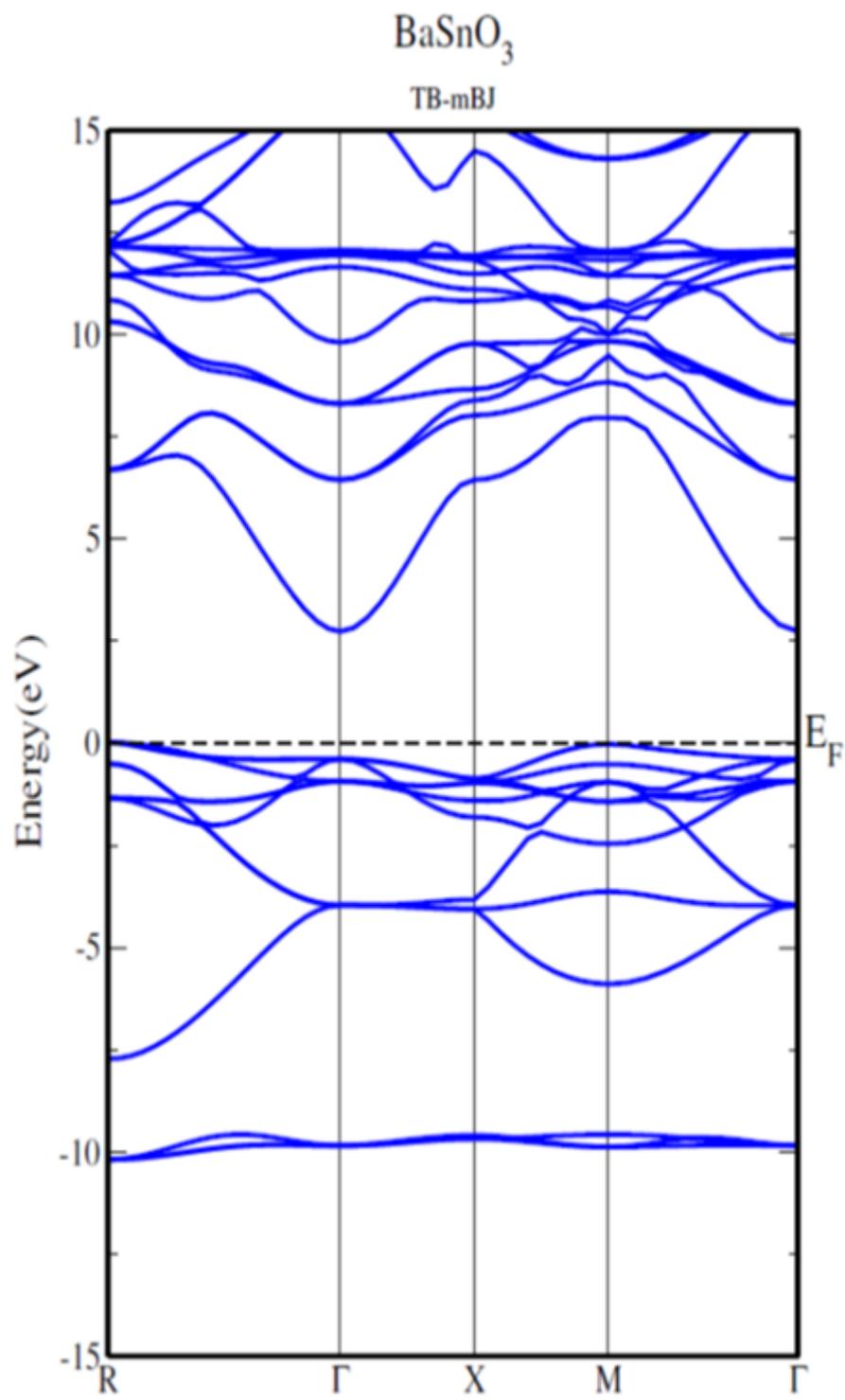


FIGURE 2.9 – Structure de bande d'énergie de BaSnO₃.

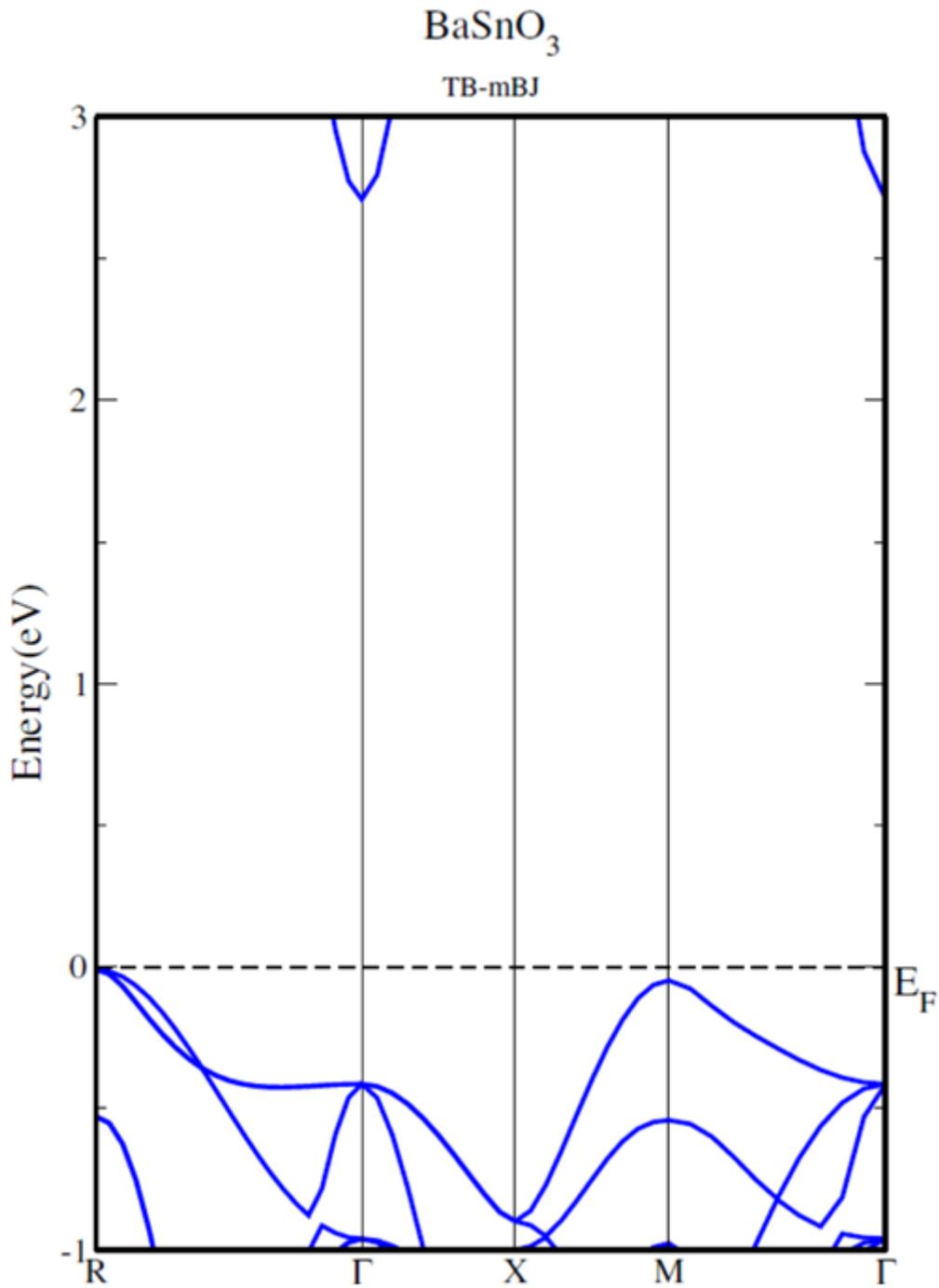


FIGURE 2.10 – Structure de bande d'énergie zoomer de BaSnO₃.

Le profil de cette structure de bandes est très semblable à celui obtenu par [14] avec l'approche mBJ-GGA.

La valeur du gap indirect (E_g), de maximum de la bande de valence (E_{V-max}) et du minimum de la bande de conduction (E_{C-min}) de la pérovskite BaSnO₃ sont mentionnées dans le Tableau 2.3.

TABLE 2.3 – Valeur du gap indirect (E_g), de maximum de la bande de valence (E_{V-max}) et du minimum de la bande de conduction (E_{C-min}) de $BaSnO_3$.

Paramètre	Valeur
E_g	2.71793
E_g Théorique	2.65 [14]
E_g Expérimentale	3.1 [15]
E_{V-max}	- 0.0094
E_{C-min}	2.7085

Lorsqu'on compare notre valeur calculée du gap indirect avec d'autres valeurs théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature on trouve qu'elle est en bon accord avec la valeur théorique, mais elle est sous-estimée par rapport à la valeur expérimentale.

Notre valeur du gap indirect calculée avec l'approche TB-mBJ est plus proche à la valeur expérimentale que celle de [14] calculée avec l'approche mBJ-GGA.

On passe maintenant à l'étude de la densité d'états électroniques, cette étape n'est pas moins importante que les étapes précédentes, puisque elle nous permet de bien définir la contribution de chaque atome et chaque orbitale dans les différentes bande de la structure de bandes.

Les courbes des densités d'états électroniques totales et partielles de $BaSnO_3$ calculées avec l'approche TB-mBJ sont représentées sur les Figures 2.11, 2.12, 2.13, 2.14, 2.15, 2.16 et 2.17 le niveau de Fermi (E_F) est pris comme origine des énergies. L'intervalle d'énergie choisi est de [-12 eV ; 12 eV] puisque les états électroniques des éléments Ba, Sn et O constituant la pérovskite $BaSnO_3$ sont situés globalement dans cet intervalle d'énergie.

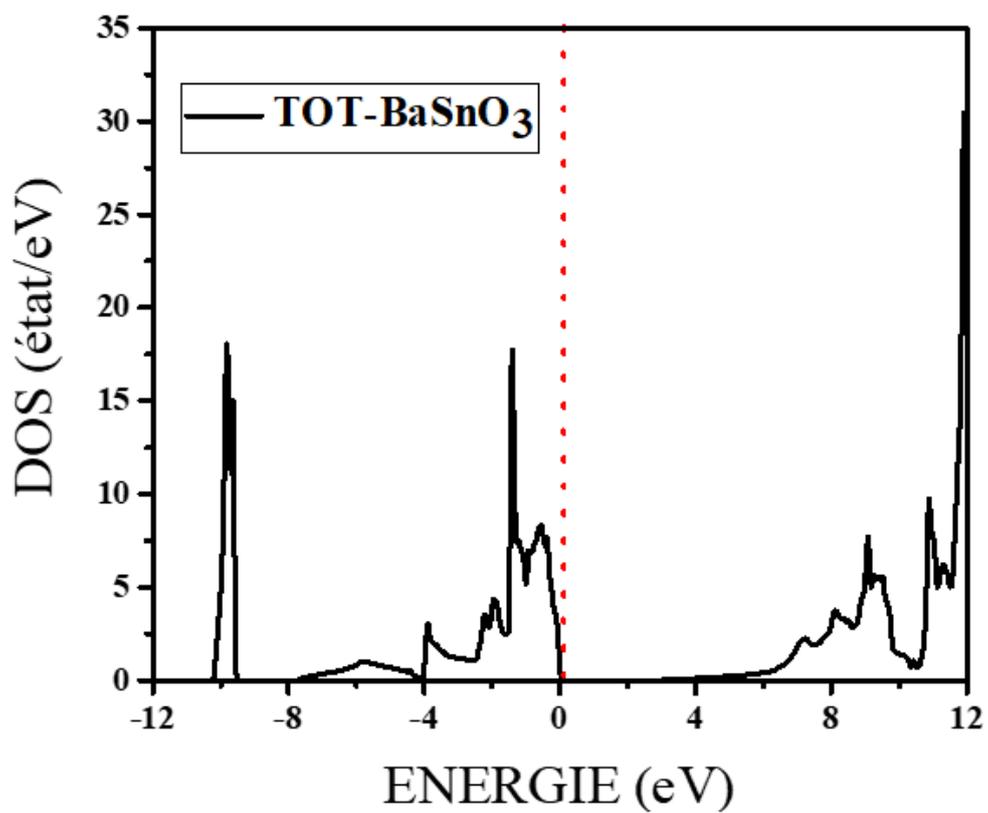


FIGURE 2.11 – Densité d'états totale de BaSnO₃.

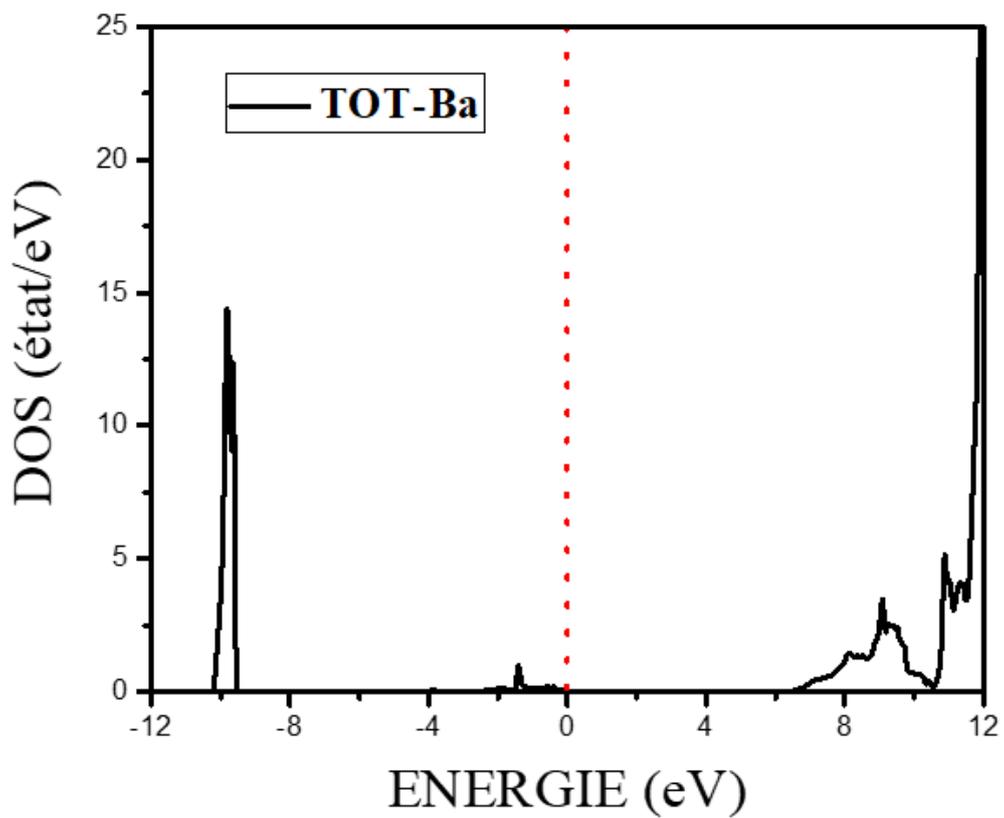


FIGURE 2.12 – Densité d'états totale de Ba.

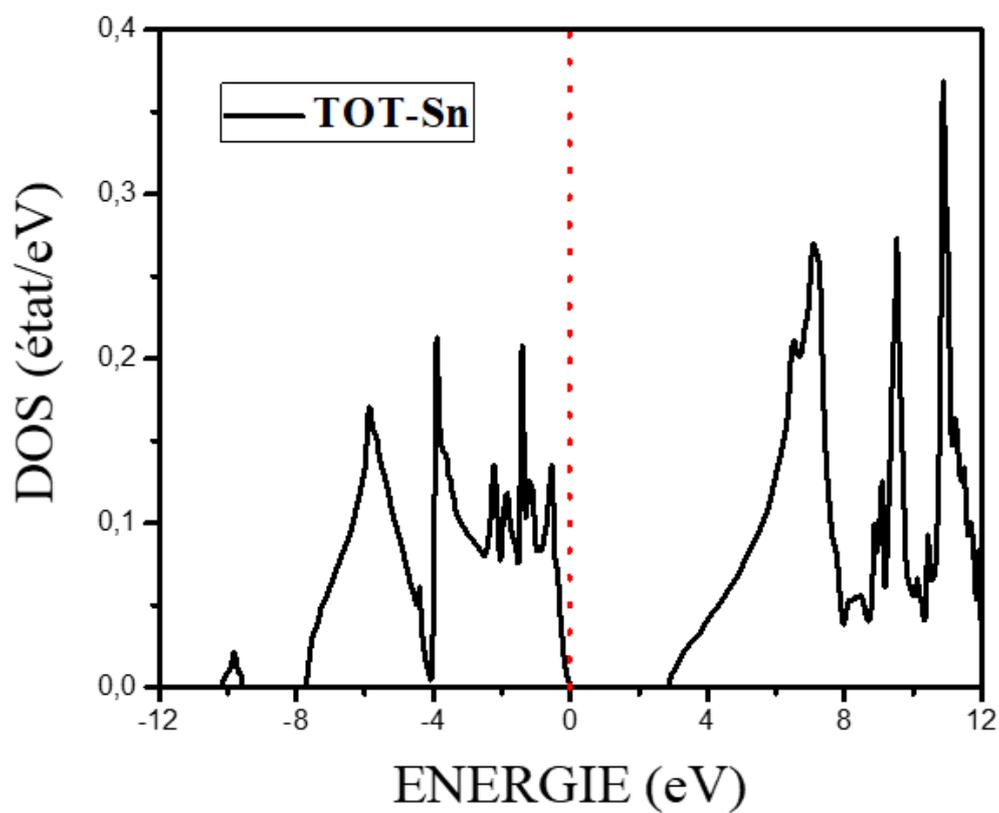


FIGURE 2.13 – Densité d'états totale de Sn.

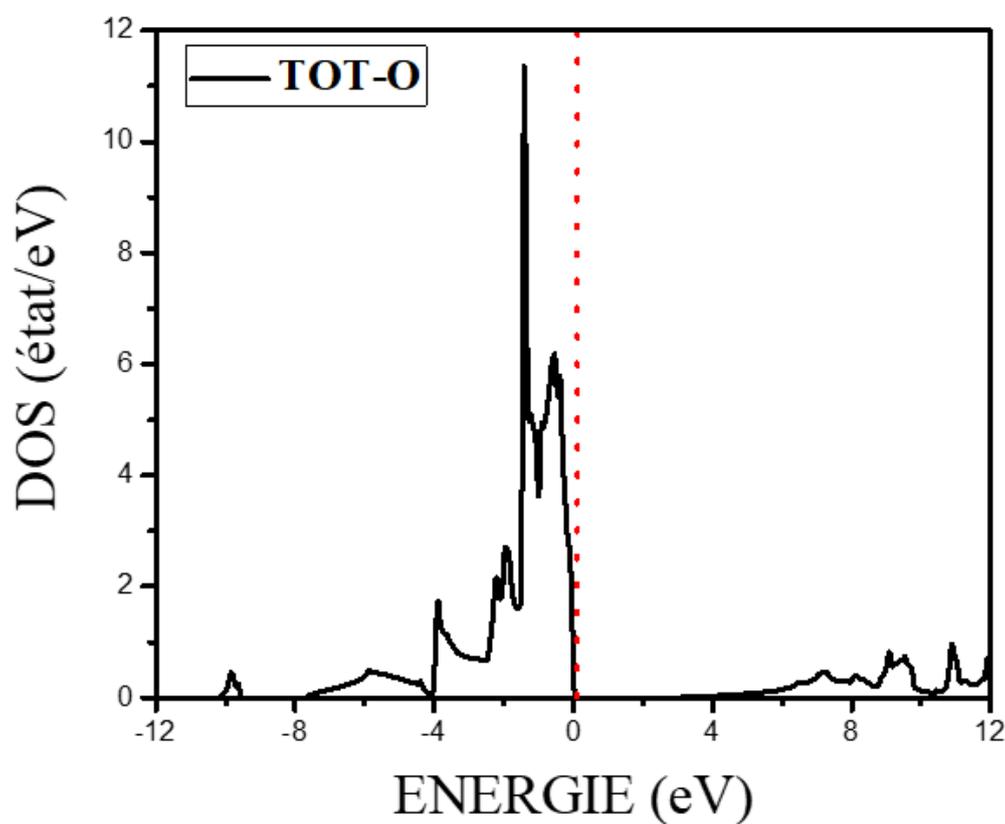


FIGURE 2.14 – Densité d'états totale de O.

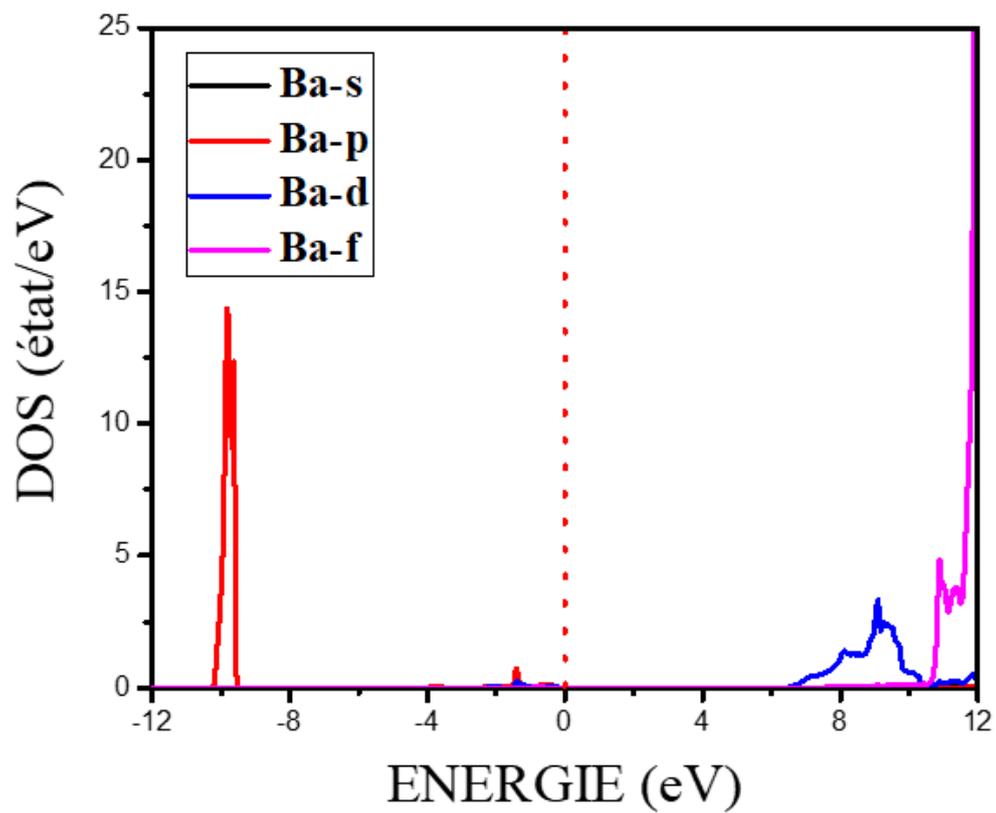


FIGURE 2.15 – Densité d'états partiels de Ba.

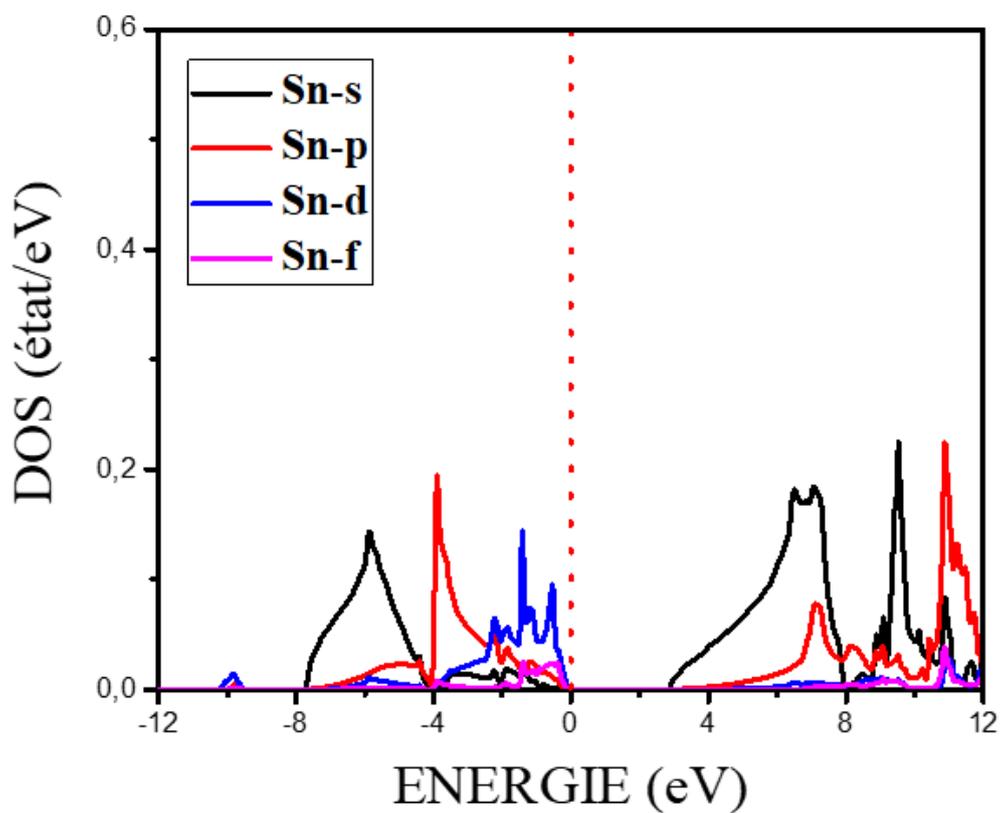


FIGURE 2.16 – Densité d'états partiels de Sn.

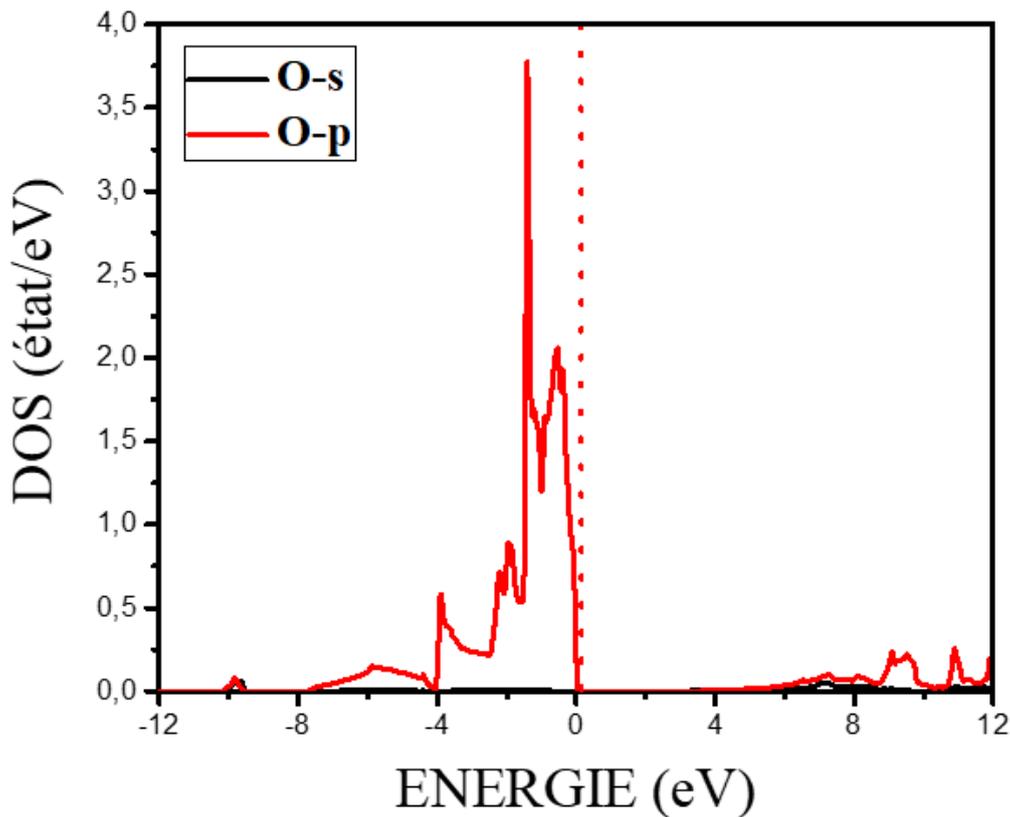


FIGURE 2.17 – Densité d'états partiels de O.

- La bande localisée autour de $[-10 \text{ eV}]$ est formée principalement par les états p de Ba, avec une très faible contribution des états d de Sn et p de O.
- La bande localisée dans l'intervalle énergétique $[-8 \text{ eV} ; -4 \text{ eV}]$ est formée principalement par les états p de O, avec une très faible contribution des états s de Sn et une contribution négligeable des états p de Sn.
- La moitié inférieure $[-4 \text{ eV} ; -2 \text{ eV}]$ de la bande localisée dans l'intervalle énergétique $[-4 \text{ eV} ; 0 \text{ eV}]$ est formée principalement par les états p de O, avec une faible contribution des états p de Sn et une contribution négligeable des états d de Sn, tandis que la moitié supérieure $[-2 \text{ eV} ; 0 \text{ eV}]$ de cette même bande est formée principalement par les états p de O, avec une faible contribution des états p de Ba et une très faible contribution des états d de Sn.
- La bande localisée dans l'intervalle énergétique $[10 \text{ eV} ; 12 \text{ eV}]$ est constitué par les états f de Ba.
- La bande localisée dans l'intervalle énergétique $[6 \text{ eV} ; 10 \text{ eV}]$ est constituée principalement par les états d de Ba.
- La bande localisée dans l'intervalle énergétique $[2.7 \text{ eV} ; 6 \text{ eV}]$ est constituée principale-

ment par l'état s de Sn avec une faible contribution des états p de Sn.

2.2 Etude de l'influence de Zn sur les propriétés structurales, élastiques et électroniques de BaSnO₃

2.2.1 Propriétés structurales de Ba_{0.875}Zn_{0.125}SnO₃

Dans cette partie nous avons étudié les changements qui se produisent sur les propriétés structurales, élastiques et électroniques de BaSnO₃ lorsqu'il est dopé avec le Zn.

Nous avons utilisé une super-cellule de 2 * 2 * 2 contenant 40 atomes, dont 8 atomes de Ba, 8 atomes de Sn et 24 atomes de O, par substitution d'un atome de Ba par un atome de Zn nous obtenons la nouvelle pérovskite Ba_{0.875}Zn_{0.125}SnO₃.

La structure cristalline de cette nouvelle pérovskite est représentée dans la Figure 2.18, elle possède une symétrie cubique.

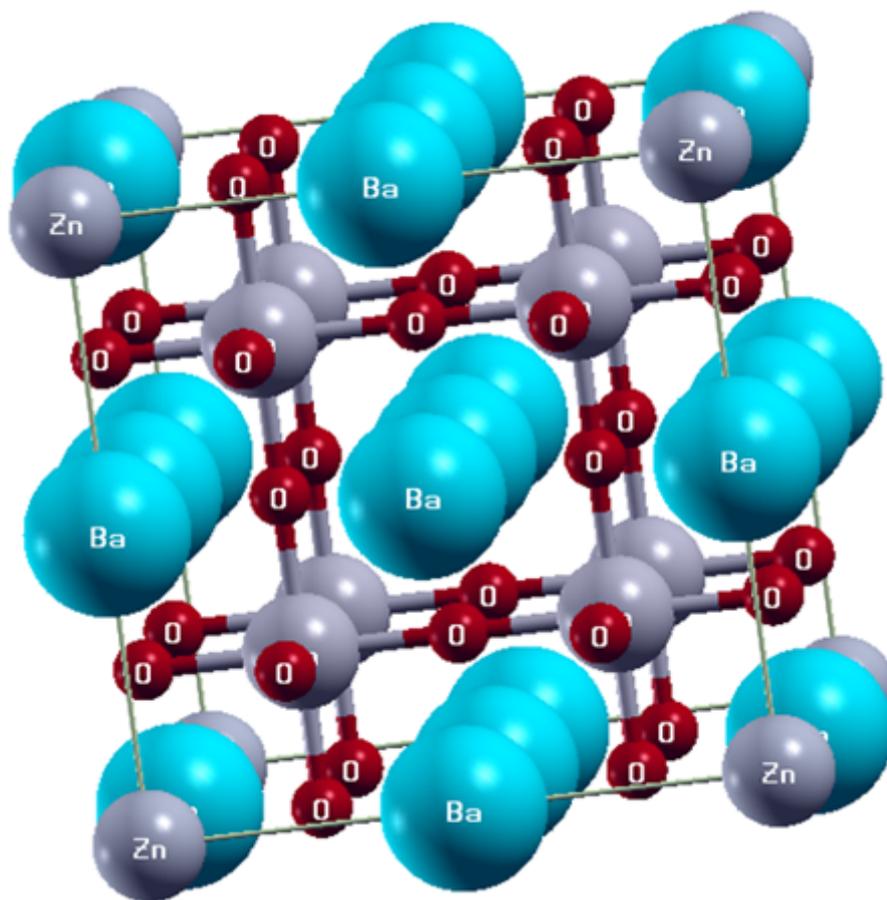


FIGURE 2.18 – Structure cristalline de Ba_{0.875}Zn_{0.125}SnO₃.

Nous avons commencé par l'optimisation structurale, dans laquelle nous avons calculé l'énergie totale pour différents volumes avec l'approximation PBE-GGA puis, nous avons tracé la courbe de la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la nouvelle pérovskite

$\text{Ba}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{SnO}_3$, cette dernière est représentée dans la Figure 2.19.

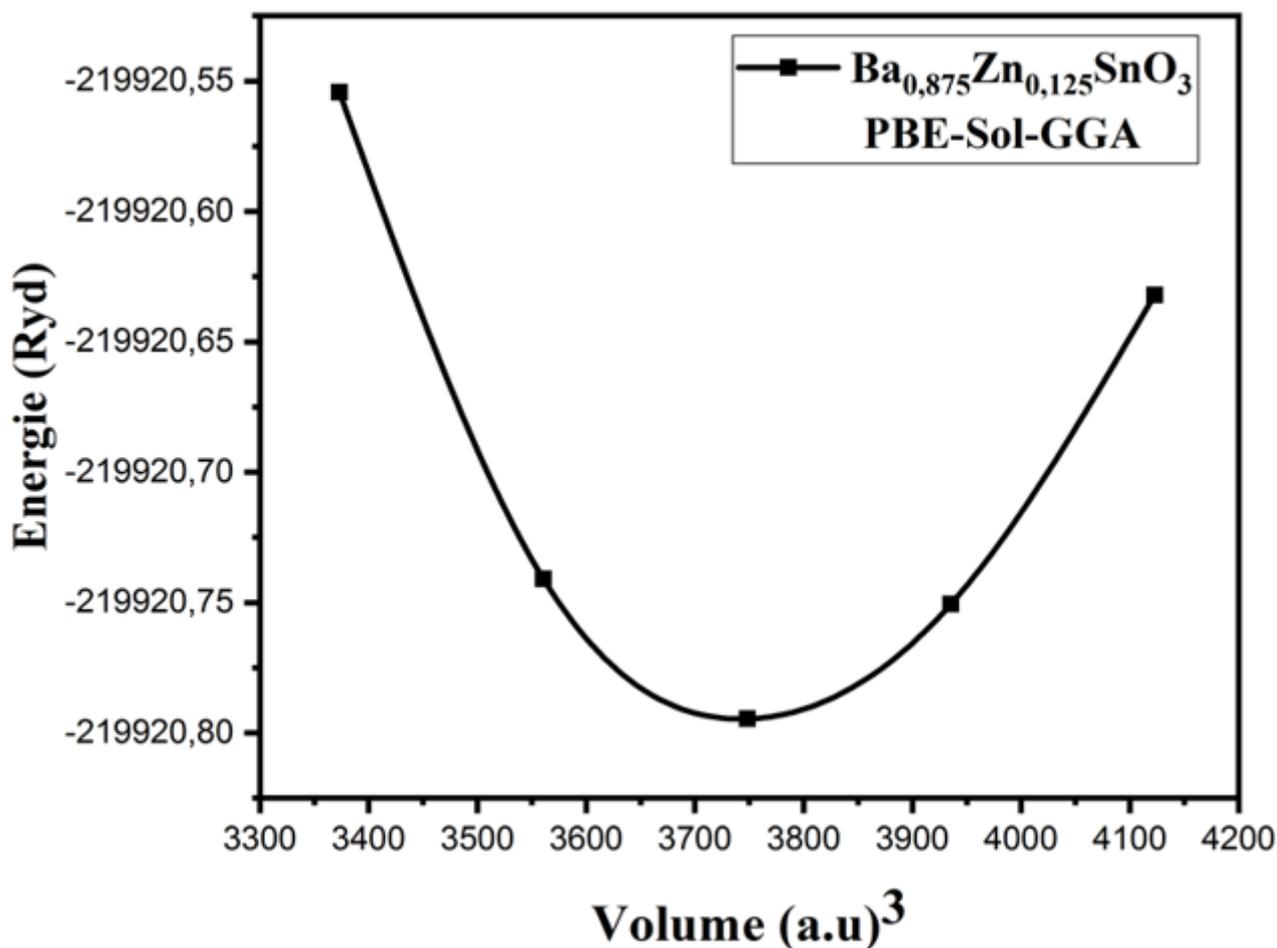


FIGURE 2.19 – Variation de l'énergie totale en fonction du volume de $\text{Ba}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{SnO}_3$.

Les valeurs des paramètres structuraux à équilibre tels que le paramètre du réseau (a) et le module de compressibilité (B) obtenus par l'optimisation structurale sont mentionnés dans le Tableau 2.4.

TABLE 2.4 – Valeurs calculées du paramètre de réseau (a) et du module de compressibilité (B) de $\text{Ba}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{SnO}_3$.

Paramètre	Valeur
a (Å) PBE-GGA	4.11
B (GPa) PBE-GGA	153.6705

Selon notre bonne recherche bibliographique, il n'existe aucune étude théorique ou expérimentale des propriétés structurale de $\text{Ba}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{SnO}_3$, c'est pour ça notre étude peut être référence pour les prochaines études.

Nous remarquons que sous l'effet du dopage avec le Zn le paramètre du réseau (a) de

$\text{Ba}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{SnO}_3$ est diminué très légèrement par rapport à celui de BaSnO_3 , tandis que le module de compressibilité (B) de $\text{Ba}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{SnO}_3$ est augmenté très légèrement par rapport à celui de BaSnO_3 .

2.2.2 Propriétés élastiques de $\text{Ba}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{SnO}_3$

La nouvelle perovskite $\text{Ba}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{SnO}_3$ est aussi cubique, alors nous calculons uniquement les trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} .

Les valeurs calculées des constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} , de facteur d'anisotropie élastique (A), des modules de cisaillement de Reuss G_R , de Voigt G_V , et de Hill (G), du module de Young (E), du module de compressibilité (B), du coefficient de Poisson et du rapport de Pugh (B/G) de $\text{Ba}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{SnO}_3$ sont regroupés dans le Tableau 1. On remarque que :

- La valeur de C_{11} est très grande par rapport à la valeur de C_{44} .
- La pérovskite $\text{Ba}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{SnO}_3$ est mécaniquement stable puisque les conditions de stabilité mécanique pour un cristal cubique donnés par les équations (2.4), (2.5) et (2.6) précédentes sont vérifiées.
- La pérovskite $\text{Ba}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{SnO}_3$ est mécaniquement anisotrope puisque la valeur de A est différente de 1.
- La valeur du module de compressibilité B calculée avec l'équation (2.12) est en bon accord avec celle calculée dans l'optimisation structurale.
- La pérovskite $\text{Ba}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{SnO}_3$ présente une valeur de coefficient de Poisson σ inférieure à la valeur critique 0.26 donc elle est fragile.
- La valeur de B/G confirme la fragilité de la pérovskite $\text{Ba}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{SnO}_3$, puisque elle est inférieure à la valeur critique 1.75.

TABLE 2.5 – Valeurs calculées des constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} , de facteur d’anisotropie élastique (A), des modules de cisaillement de Reuss G_R , de Voigt G_V , et de Hill (G), du module de Young (E), du module de compressibilité (B), du coefficient de Poisson et du rapport de Pugh (B/G) de $\text{Ba}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{SnO}_3$.

Paramètre	Valeur
C_{11} (GPa)	288.034
C_{12} (GPa)	85.828
C_{44} (GPa)	88.069
A	0.871
G_V (GPa)	93.282
G_R (GPa)	92.857
G (GPa)	93.069
E (GPa)	232.196
B (GPa)	153.23
σ	0.247
B/G	1.646

On passe maintenant à l’étude de la dépendance directionnelle du module de compressibilité (B), de cisaillement (G) et de Young (E), ceci nous donne une idée approfondie sur l’anisotropie élastique de ces trois modules.

Comme notre pérovskite possède une structure cubique les dépendances directionnelles des modules de compressibilité (B), de cisaillement (G) et de Young (E) sont décrites par les trois équations précédentes (2.14), (2.15) et (2.16), respectivement :

Les Figures 2.20, 2.22 et 2.5 représentent les dépendances directionnelles du module de compressibilité (B), de cisaillement (G) et de Young (E) respectivement tandis que les figures 2.2 2.4 et 2.6 représentent les projections 2D de ces modules.

La déviation par rapport à la forme sphérique définit l’anisotropie du modules, d’après les Figures 2.3 2.5 2.7, on remarque que module de Young (E) est le plus anisotrope que module de compressibilité (B) et module de cisaillement (G).

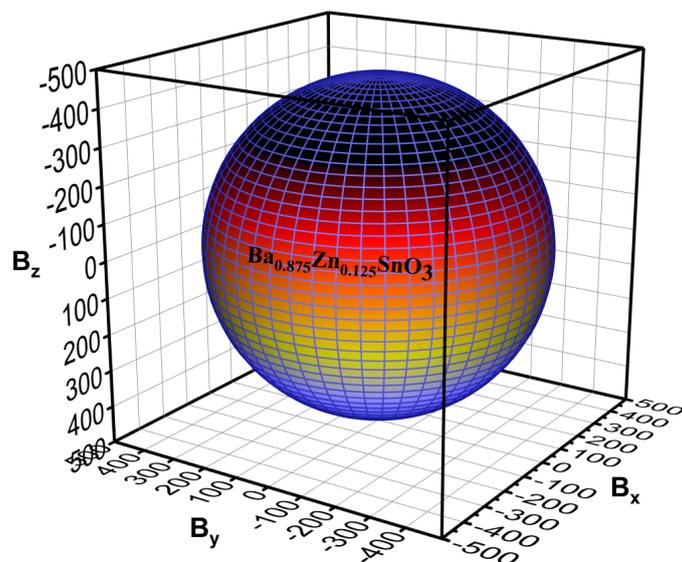


FIGURE 2.20 – Dépendance directionnelle du module de compressibilité (B) de $\text{Ba}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{SnO}_3$.

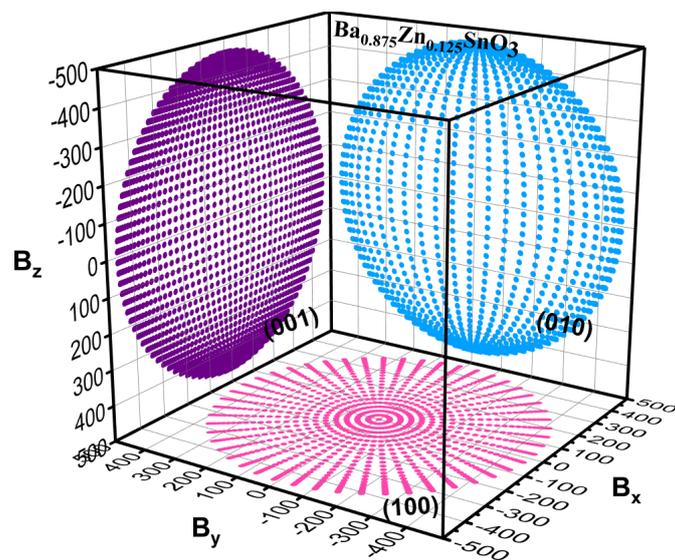


FIGURE 2.21 – Projection 2D du module de compressibilité (B) de $\text{Ba}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{SnO}_3$.

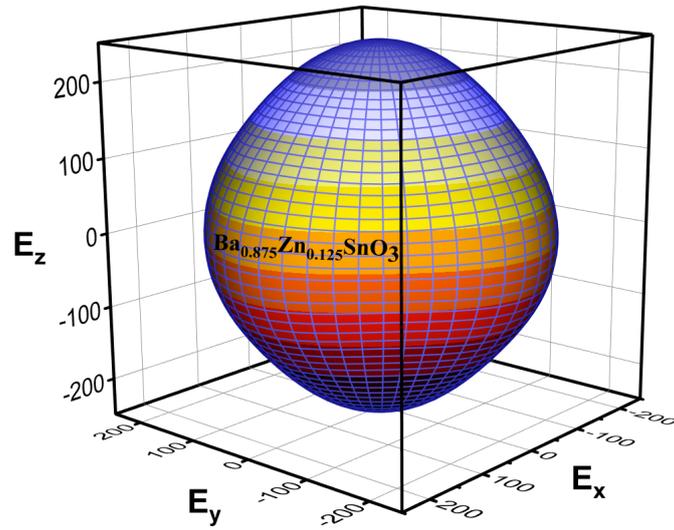


FIGURE 2.22 – Dépendance directionnelle du module de Young (E) de $\text{Ba}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{SnO}_3$.

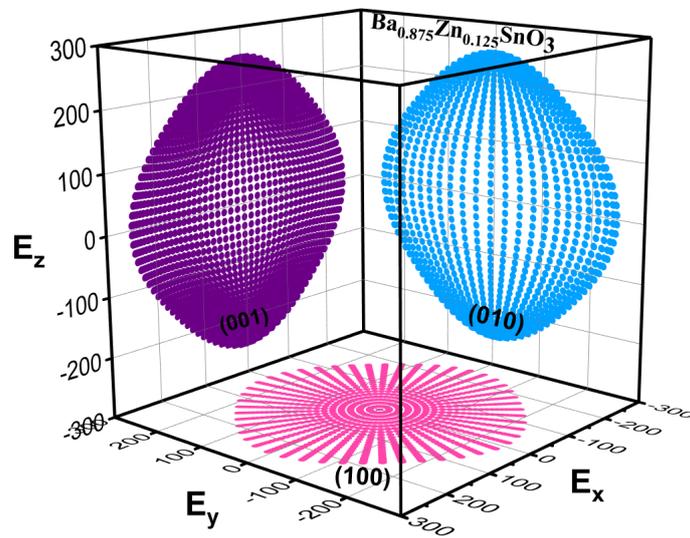


FIGURE 2.23 – Projection 2D du module de Young (E) de $\text{Ba}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{SnO}_3$.

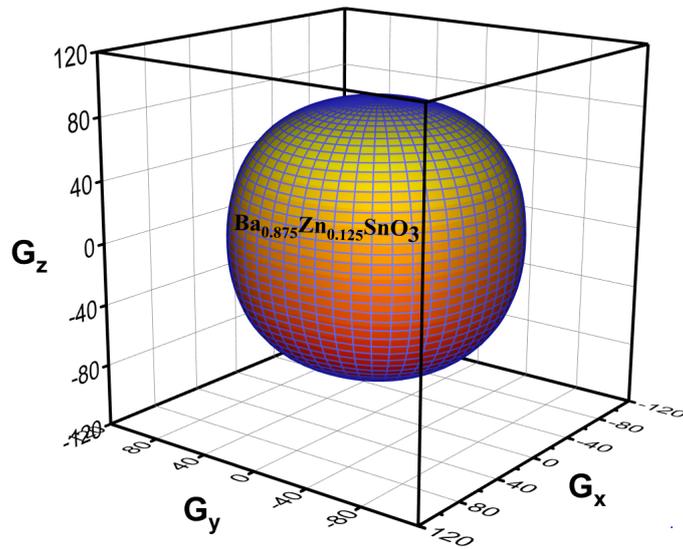


FIGURE 2.24 – Dépendance directionnelle du module de cisaillement (G) de $\text{Ba}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{SnO}_3$.

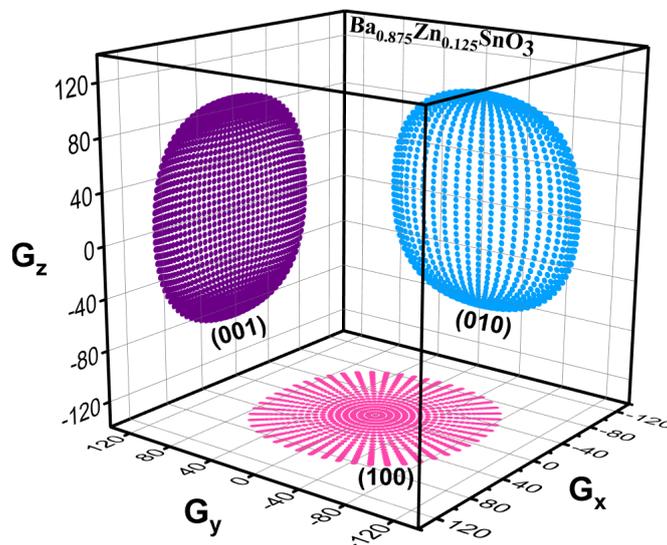


FIGURE 2.25 – Projection 2D du module de cisaillement (G) de $\text{Ba}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{SnO}_3$.

2.2.3 Propriétés électroniques de $\text{Ba}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{SnO}_3$

La structure de bandes de $\text{Ba}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{SnO}_3$ est représentée dans la Figure 2.26.

Le profil de la structure de bandes de $\text{Ba}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{SnO}_3$ diffère totalement de celui de BaSnO_3 , puisque, il est bien claire que le gap de $\text{Ba}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{SnO}_3$ est directe et il se situe au point Γ .

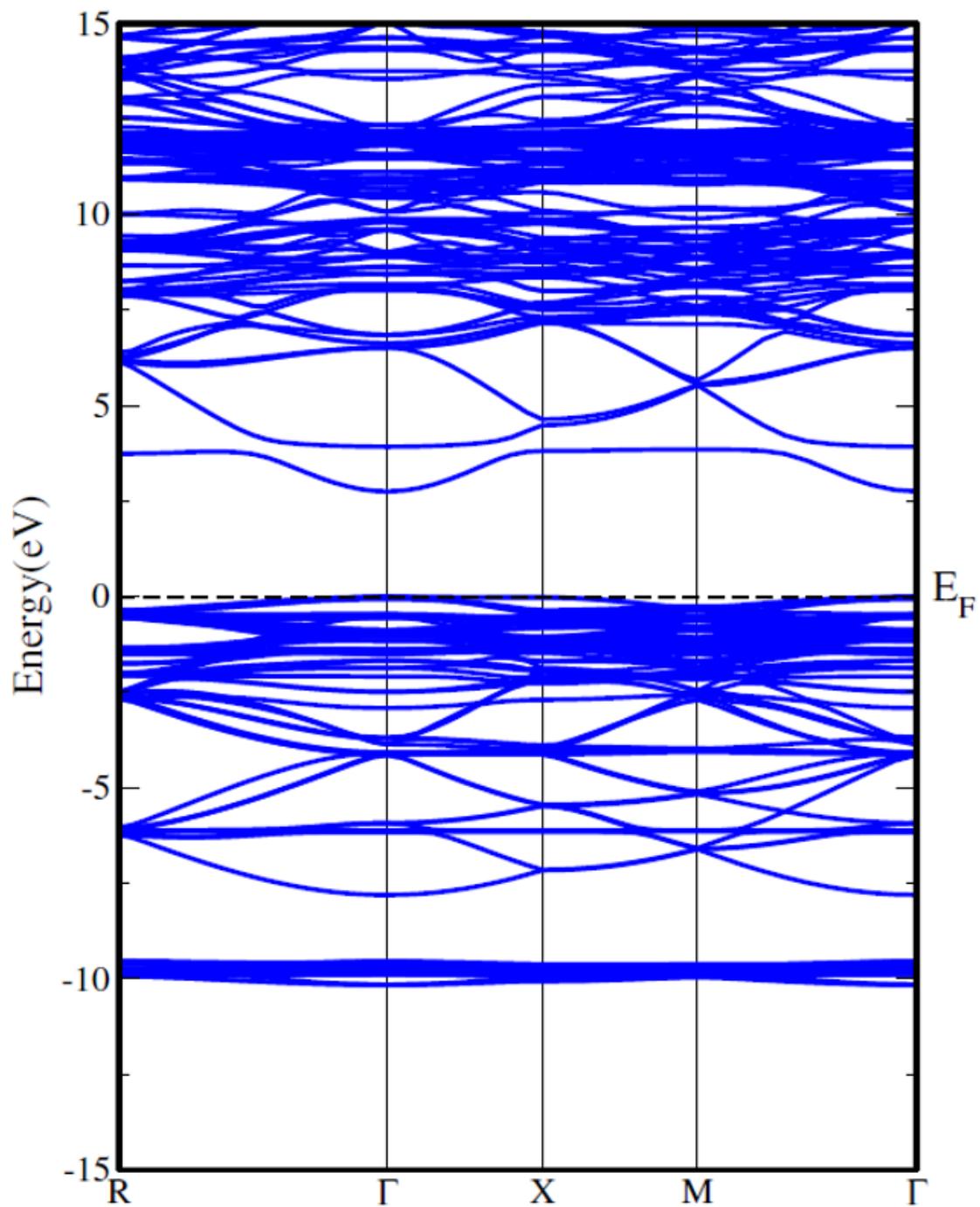


FIGURE 2.26 – Structure de bande d'énergie de $\text{Ba}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{SnO}_3$.

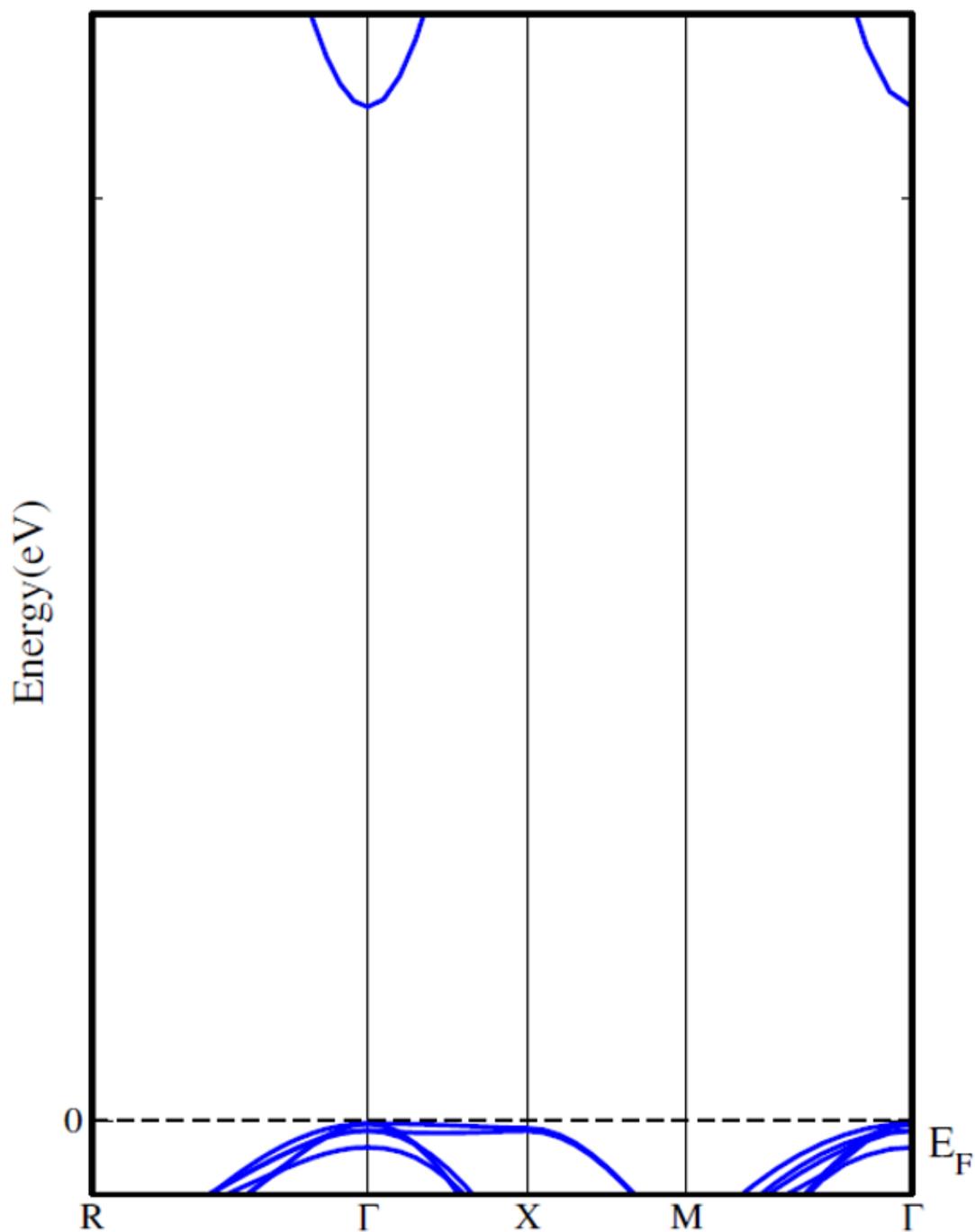


FIGURE 2.27 – Structure de bande d'énergie zoommer de Ba_{0.875}Zn_{0.125}SnO₃.

La valeur du gap direct (E_g), de maximum de la bande de valence (E_{V-max}) et du minimum de la bande de conduction (E_{C-min}) de la pérovskite Ba_{0.875}Zn_{0.125}SnO₃ sont mentionnées dans le Tableau 3.

TABLE 2.6 – Valeur du gap direct (E_g), de maximum de la bande de valence (E_{V-max}) et du minimum de la bande de conduction (E_{C-min}) de $Ba_{0.875}Zn_{0.125}SnO_3$.

Paramètre	Valeur
E_g	2,738
E_{V-max}	0,00826
E_{C-min}	2,74703

On passe maintenant à l'étude de la densité d'états électroniques, cette étape n'est pas moins importante que les étapes précédentes, puisque elle nous permet de bien définir la contribution de chaque atome et chaque orbitale dans les différentes bande de la structure de bandes.

Les courbes des densités d'états électroniques totales et partielles de $Ba_{0.875}Zn_{0.125}SnO_3$. calculées avec l'approche TB-mBJ sont représentées sur les Figures : 2.28, 2.29, 2.30, 2.31, 2.32, 2.33, 2.34, 2.35 et 2.36 le niveau de Fermi (E_F) est pris comme origine des énergies. L'intervalle d'énergie choisi est de $[-12 \text{ eV}; 12 \text{ eV}]$ eV puisque les états électroniques des éléments Ba, Sn et O constituant la pérovskite $Ba_{0.875}Zn_{0.125}SnO_3$ sont situés globalement dans cet intervalle d'énergie.

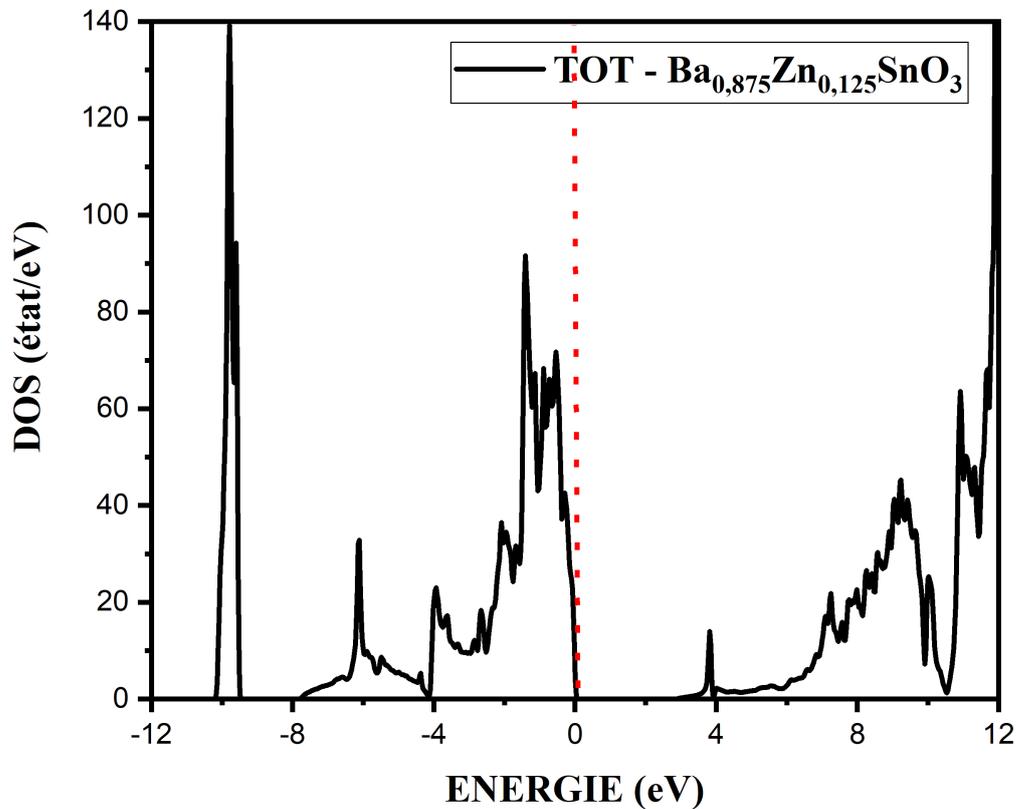


FIGURE 2.28 – Densité d'états totale de $Ba_{0.875}Zn_{0.125}SnO_3$.

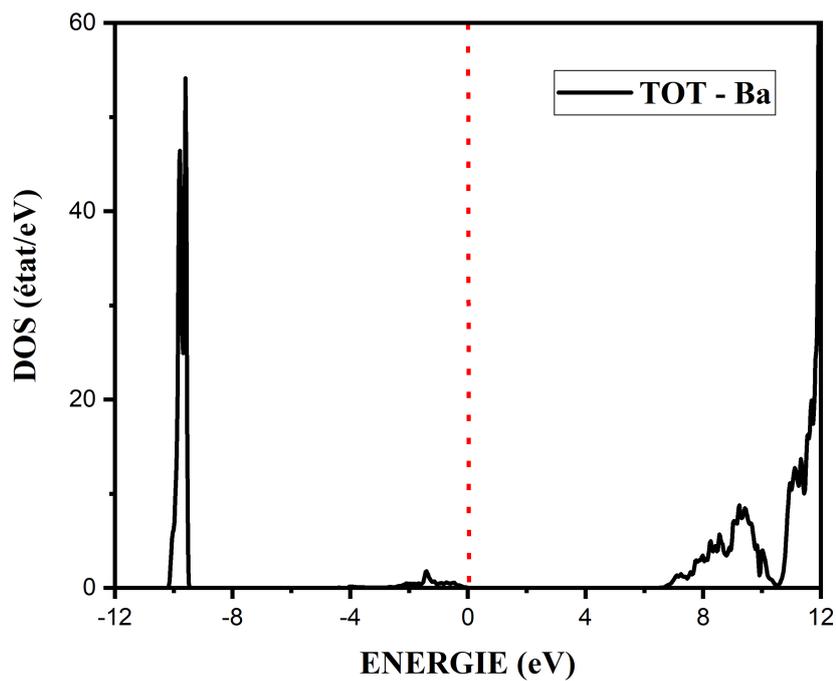


FIGURE 2.29 – Densité d'états totale de Ba.

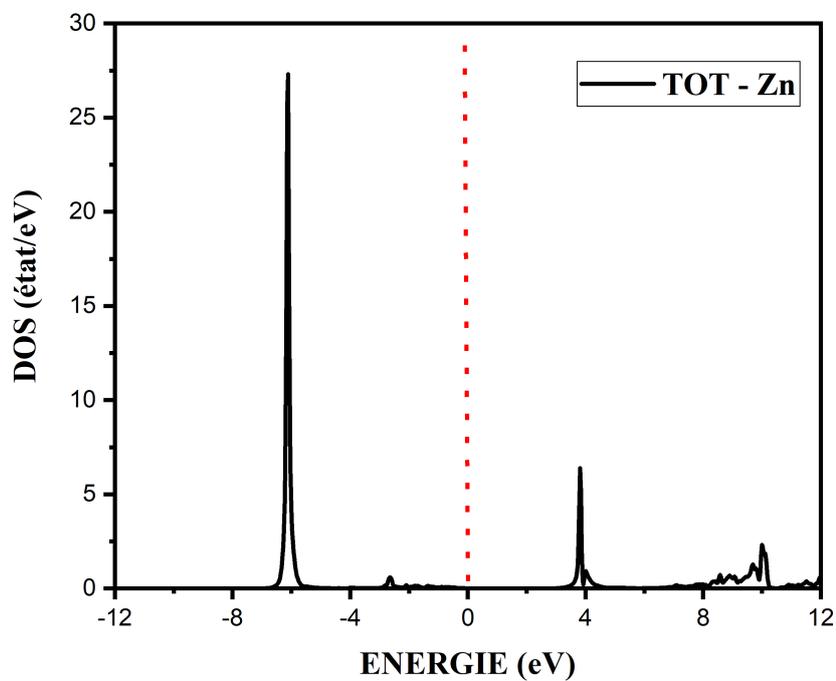


FIGURE 2.30 – Densité d'états totale de Zn.

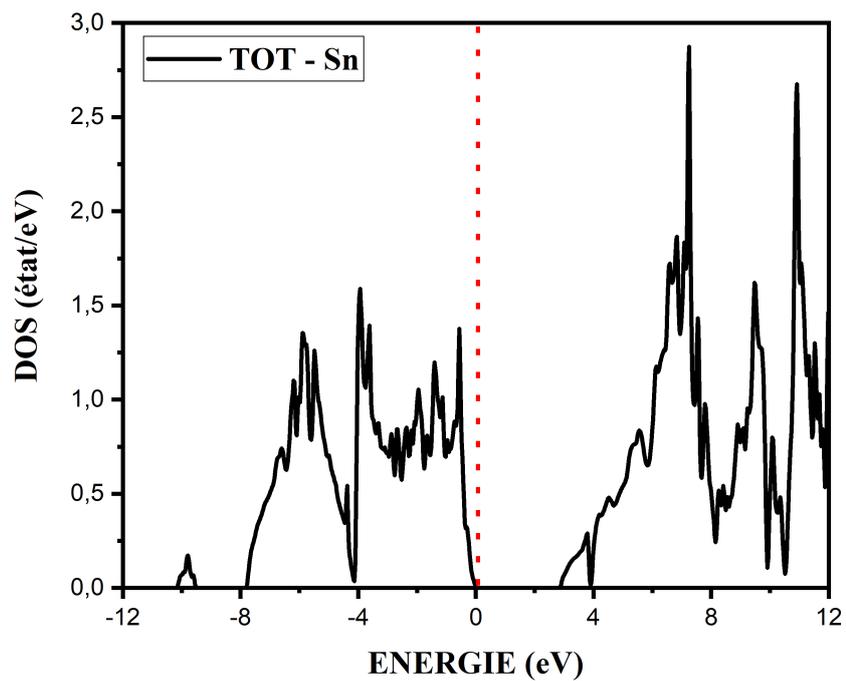


FIGURE 2.31 – Densité d'états totale de Sn.

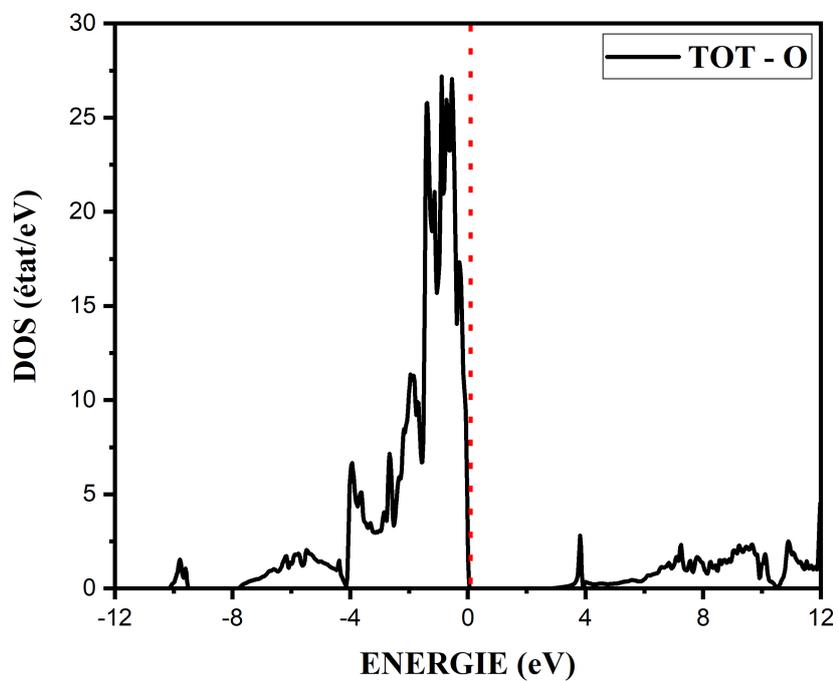


FIGURE 2.32 – Densité d'états totale de O.

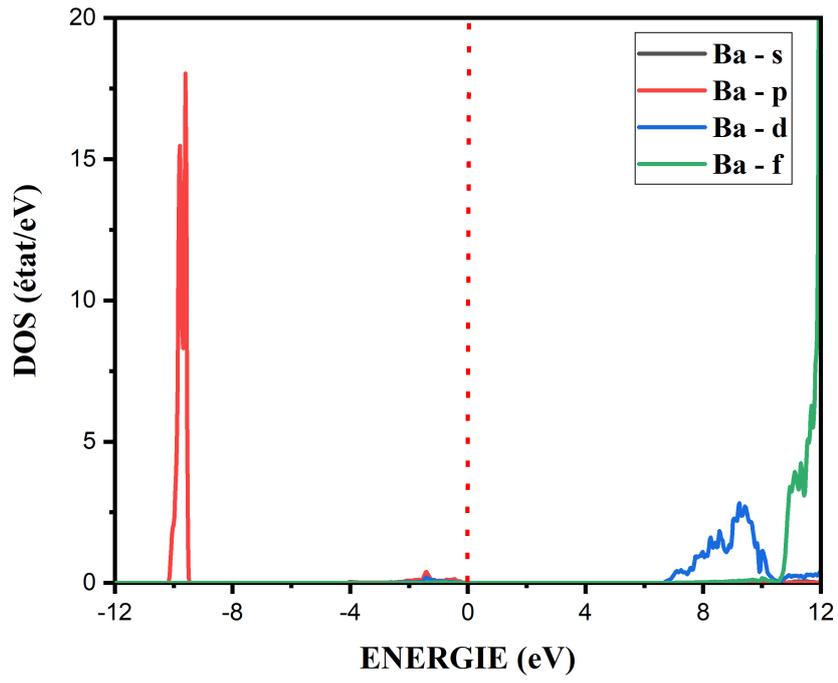


FIGURE 2.33 – Densité d'états partiels de Ba.

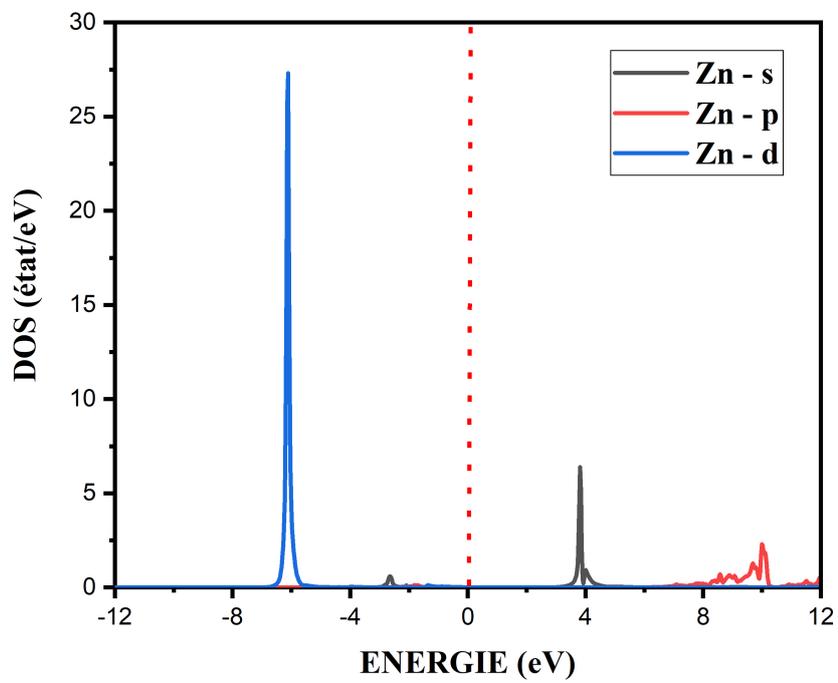


FIGURE 2.34 – Densité d'états partiels de Zn.

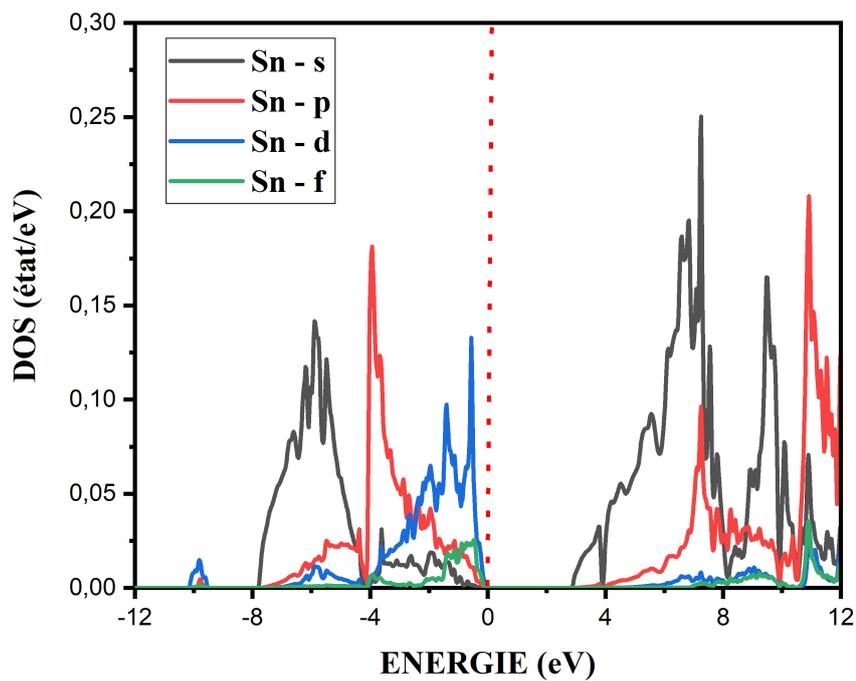


FIGURE 2.35 – Densité d'états partiels de Sn.

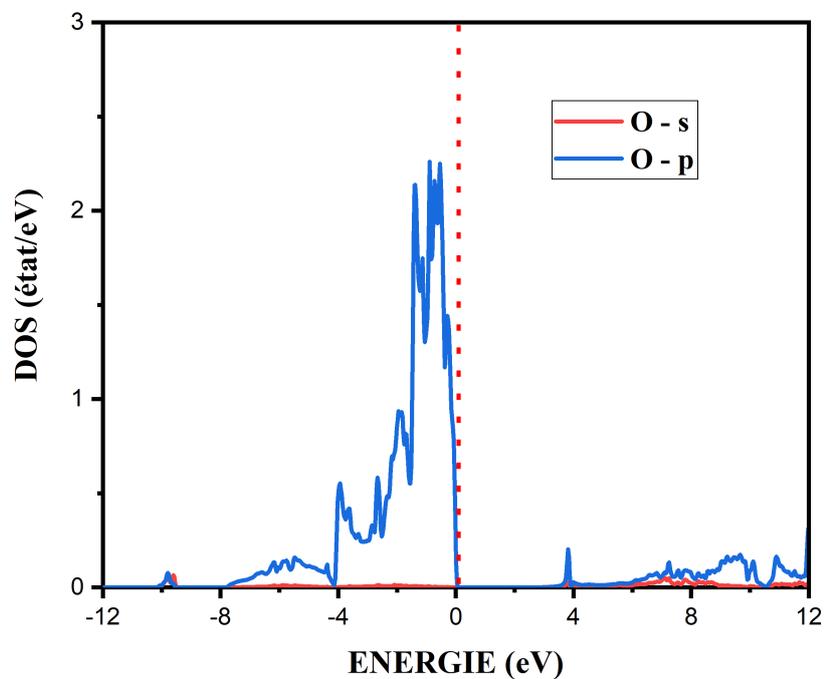


FIGURE 2.36 – Densité d'états partiels de O.

- La bande localisée autour de $[- 10 \text{ eV}]$ est formée principalement par les états p de Ba, avec une très faible contribution des états d de Sn et p de O.
- La bande localisée dans l'intervalle énergétique $[- 8 \text{ eV} ; - 4 \text{ eV}]$ est formée principalement par les états d de Zn avec une très faible contribution des états p de O et des états s et p de Sn.
- L'intervalle énergétique $[- 4 \text{ eV} ; 0 \text{ eV}]$ est dominé principalement par les états p de O.
- La bande localisée autour de $[4 \text{ eV}]$ est formée par les états s de Zn.
- L'intervalle énergétique $[6,5 \text{ eV} ; 10 \text{ eV}]$ est dominé principalement par les états d De Ba, avec une faible contribution des états p de Zn, p de O et une très faible contribution des états s et p de Sn.
- La bande localisée dans l'intervalle énergétique $[10 \text{ eV} ; 12 \text{ eV}]$ est constituée par les états f de Ba.

Bibliographie

- [1] Verma, A. S., and Jindal, V. K. (2009). Lattice constant of cubic perovskites. *Journal of alloys and compounds*, 485(1-2), 514-518.
- [2] Ufic, R. (2007). Revised method for the prediction of lattice constants in cubic and pseudocubic perovskites. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(10), 3326-3330.
- [3] Birch, F. (1947). Finite elastic strain of cubic crystals. *Physical review*, 71(11), 809.
- [4] Murnaghan, F. D. (1944). The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America*, 30(9), 244.
- [5] Wadekar, P. V., Alaria, J., O'Sullivan, M., Flack, N. L. O., Manning, T. D., Phillips, L. J., ... and Rosseinsky, M. J. (2014). Growth and characterization of heteroepitaxial La-substituted BaSnO₃ films on SrTiO₃(001) and SmScO₃(110) substrates. arXiv preprint arXiv :1405.6233.
- [6] Bévillon, É., Chesnaud, A., Wang, Y., Dezanneau, G., and Geneste, G. (2008). Theoretical and experimental study of the structural, dynamical and dielectric properties of perovskite BaSnO₃. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 20(14), 145217.
- [7] Bouhemadou, A., and Haddadi, K. (2010). Structural, elastic, electronic and thermal properties of the cubic perovskite-type BaSnO₃. *Solid state sciences*, 12(4), 630-636.
- [8] Maekawa, T., Kurosaki, K., and Yamanaka, S. (2006). Thermal and mechanical properties of polycrystalline BaSnO₃. *Journal of alloys and compounds*, 416(1-2), 214-217.
- [9] Rached, D., Hichour, M., Rabah, M., Benalia, S., Rached, H., and Khenata, R. (2009). Prediction study of the structural, elastic, electronic and optical properties of the antiperovskite BiNb₃. *Solid state communications*, 149(45-46), 2002-2006.
- [10] Russ, A. A. A. (1929). *Mater. Phys*, 9, 49.
- [11] Voigt, W. (1928). *Lehrbuch der kristallphysik (mit ausschluss der kristalloptik)*, edited by bg teubner and jw edwards, leipzig berlin. Ann Arbor, Mich.

- [12] Frantsevich, I. N. (1982). Elastic constants and elastic moduli of metals and insulators. Reference book.
- [13] Pugh, S. F. (1954). XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 45(367), 823-843.
- [14] Soleimanpour, S., and Kanjouri, F. (2014). First principle study of electronic and optical properties of the cubic perovskite BaSnO₃. Physica B : Condensed Matter, 432, 16-20.
- [15] Mizoguchi, H., Woodward, P. M., Park, C. H., and Keszler, D. A. (2004). Strong near-infrared luminescence in BaSnO₃. Journal of the American Chemical Society, 126(31), 9796-9800.

Conclusion Générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques et électroniques de la pérovskite cubique BaSnO_3 pure, puis nous avons étudié l'influence de l'ajout de 12,5 % de Zn sur ces différentes propriétés.

Nos résultats des propriétés structurales, élastiques et électroniques de BaSnO_3 pur sont généralement en bon accord avec les autres résultats théoriques et expérimentaux.

Les résultats des propriétés structurales de $\text{Ba}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{SnO}_3$ montrent que il n'y a pas de changements importants sur le paramètre du réseau (a) et le module de compressibilité (B).

D'après les résultats des propriétés élastiques nous concluons que BaSnO_3 et $\text{Ba}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{SnO}_3$ sont mécaniquement stables, anisotropes et fragiles.

La grande influence de Zn apparaît dans les propriétés électroniques, puisque le profil de la structure de bandes de $\text{Ba}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{SnO}_3$ diffère totalement de celui de BaSnO_3 , il est bien clair que le gap de $\text{Ba}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{SnO}_3$ est direct et il se situe au point gamma.

Selon notre bonne recherche bibliographique, il n'existe aucune étude théorique ou expérimentale sur $\text{Ba}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{SnO}_3$, c'est pour ça que notre étude peut être une référence pour les prochaines études.