

THESE

N° d'ordre : 3625

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

STRUCTURE DE RECHERCHE : Laboratoire de la Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaires

DISCIPLINE : Physique

SPÉCIALITÉ : Physique de la matière condensée et modélisation des systèmes énergétiques

Présentée et soutenue le 28/05/2022 par :

Meryem ZIATI

Étude des propriétés physiques des pérovskites-oxydes BaTiO₃, Sr₂TiO₄ et Sr₂RuO₄ à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité

JURY

Abdallah EL KENZ	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences -Rabat.	Président/ Rapporteur
Abdeljalil RACHADI	PH, Université Mohammed V, Faculté des Sciences -Rabat.	Rapporteur/Examineur
Noureddine MASAIF	PES, Université Ibn Tofail, Faculté des sciences - Kénitra.	Rapporteur/Examineur
Rachid BENCHRIFA	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences -Rabat.	Examineur
Adil BELHAJ	PH, Université Mohammed V, Faculté des Sciences -Rabat.	Examineur
Abdelilah BENYOUSSEF	PES, Expert, Académie Hassan II des sciences et Techniques- Rabat.	Examineur
Naoual BEKKIOUI	PH, Université Mohammed V, Faculté des Sciences -Rabat.	Co-Directrice de thèse
Hamid EZ-ZAHRAOUI	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences -Rabat.	Directeur de thèse

Année Universitaire : 2021/2022

Dédicace

Je dédie cette thèse à :

***A mes chers parents qui ont fait preuve de beaucoup de
patience et de sacrifice***

A ma sœur et ma famille

A tous les êtres qui me sont chers

***A tous ceux qui ont apporté leur contribution pour la
réalisation de ce mémoire***

REMERCIEMENT

Le présent travail a été principalement réalisé au sein du Laboratoire de la Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaires (**LaMCS*I***) à l'université Mohammed V, faculté des sciences Rabat.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse, monsieur **Hamid EZ-ZAHRAOUI** professeur d'enseignement supérieur de m'avoir accueilli dans son équipe, entouré de sa patience, de sa confiance, de l'aide qu'il m'a accordé, et de l'apport scientifique qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de la durée de ce travail.

Je tiens à remercier madame **Naoual BEKKIOUI** professeur d'enseignement supérieur de la faculté des sciences de Rabat, co-directrice de thèse, qui n'hésitait pas à présenter ses conseils et ses orientations qui témoignent de sa compétence et de sa rigueur scientifiques.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à monsieur **Abdallah EL KENZ**, professeur d'enseignement supérieur de la faculté des sciences de Rabat, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury de thèse et rapporter ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

Je tiens à exprimer mes profonds remerciements à monsieur **Abdeljalil RACHADI**, professeur d'enseignement supérieur de la faculté des sciences de Rabat, d'avoir accepté d'examiner et de rapporter ce manuscrit.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à monsieur **Noureddine MASAIF**, professeur d'enseignement supérieur de la faculté des sciences de Kénitra, d'avoir accepté d'examiner et de rapporter ce manuscrit.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à monsieur **Rachid BENCHRIFA**, professeur d'enseignement supérieur de la faculté des sciences de Rabat, d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à monsieur **Adil BELHAJ**, professeur d'enseignement supérieur de la faculté des sciences de Rabat, d'avoir accepté de participer à ce jury en tant qu'examineur.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à monsieur **Abdelilah BENYOUSSEF**, professeur d'enseignement supérieur, expert de l'académie Hassan II des sciences et techniques, qui a bien voulu juger ce travail en acceptant de faire partie de mon jury.

RÉSUMÉ

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés structurales, optoélectroniques, thermoélectriques, élastiques et thermodynamiques des trois pérovskites BaTiO_3 , Sr_2TiO_4 et Sr_2RuO_4 . Nous élaborâmes cette étude théorique en utilisant la méthode FP-LAPW dans le cadre de la DFT implémentée dans le code WIEN2k. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité tout au long de ce travail par différentes approximations, à savoir : Approximation du gradient généralisé, Approximation de la densité locale, Approximation du potentiel de Becke et Johnson modifié et la fonction hybride. En outre, nous avons évalué, à l'aide du programme Gibbs qu'est basé sur le modèle quasi-harmonique de Debye, les propriétés thermiques à différentes pressions et températures. Pour les propriétés électroniques, les deux composés BaTiO_3 et Sr_2TiO_4 possèdent un caractère semi-conducteur, tandis que Sr_2RuO_4 décrit un comportement métallique. Nos résultats indiquent que les propriétés physiques sont fortement alertées par l'effet de la substitution et par la déformation uniaxiale, et également démontrent que toutes les structures dopées présentent une grande stabilité thermodynamique. Elles sont significativement absorbantes et productives avec une absorption optique importante dans la lumière visible. Nous avons calculé les propriétés de en fonction de la température à l'aide de la théorie des transports de Boltzmann implémentée dans le code BoltzTraP. Il apparaît que les conductivités électriques sont considérablement améliorées avec l'augmentation de la concentration des chalcogènes dans le composé BaTiO_3 et les mobilités des porteurs de charges ont présenté un comportement inversement proportionnel aux masses effectives dans le composé quaternaire $\text{Sr}_2\text{RuO}_{4-x}\text{F}_x$. Pour mieux connaître le comportement mécanique de certains composés étudiés, nous avons simulé d'abord les constants élastiques C_{ij} de Sr_2RuO_4 et $\text{Sr}_2\text{RuO}_{4-x}\text{F}_x$ en exploitant le programme Elastique. Les valeurs numériques obtenues pour les C_{ij} ont été ensuite employées pour quantifier l'anisotropie élastique des systèmes étudiés, et prouver la stabilité mécanique. Finalement, pour déterminer le comportement thermique de ces composés sous pression et température, nous avons calculé l'énergie libre de Gibbs, la capacité calorifique C_V et C_P , la température de Debye, etc.

Mots-clés : Pérovskites, DFT, Propriétés électroniques, Propriétés optiques, Propriétés thermoélectriques, Propriétés mécaniques, Propriétés thermodynamiques.

ABSTRACT

In the present research, we investigated the structural, optoelectronic, thermoelectric, elastic, and thermodynamic features of the BaTiO_3 , Sr_2TiO_4 , and Sr_2RuO_4 perovskites. We developed this theoretical study using the density functional theory (DFT), based on FP – LAPW approach implemented in the WIEN2k ab initio simulation program. The exchange-correlation effects are describe throughout this work by different approximations, namely: Generalized gradient approximation, Local density approximation, Tran Balaha modified Becke-Johnson exchange potential, and Yukawa screened PBE0 hybrid functional. Furthermore we evaluated the thermal parameters at different pressures and temperatures, by employing the Gibbs program that is based on the quasi-harmonic model of Debye, both BaTiO_3 and Sr_2TiO_4 compounds possess a semiconducting behavior, while Sr_2RuO_4 describes a metallic ground state. Our results suggest that the physical properties of the studied compounds are strongly alerted by the effects of substitution (doping) and uniaxial strain. The findings demonstrate that all the doped structures exhibit high thermodynamic stability, they are substantially absorbent and efficient with a significant optical absorption in the visible light. We also calculated the transport features (electrical conductivities, electron and hole mobilities, etc.) as a function of temperature using the Boltzmann semi-classical transport equations, as implemented in the BoltzTraP code. It appears that the electrical conductivities are significantly enhanced with increasing chalcogen (dopant) concentration in the BaTiO_3 compound. The effective masses of light and heavy holes are greater than those of the electrons, and exhibit opposite behavior to that of carrier mobilities in the quaternary compound $\text{Sr}_2\text{RuO}_{4-x}\text{F}_x$. To get a widespread idea about the mechanical behavior of some studied compounds, we first simulated the elastic constants C_{ij} of Sr_2RuO_4 and $\text{Sr}_2\text{RuO}_{4-x}\text{F}_x$ by resorting to the Elastic software. Then, we employed C_{ij} to quantify the elastic anisotropy and proved the mechanical stability of the studied systems. Finally, to assess the thermal behavior of these compounds under pressure and temperature, we computed the Gibbs free energy, C_V and C_P heat capacity, Debye temperature, etc. Our theoretical outcomes might be beneficial for thermoelectric applications and visible light optoelectronic devices.

Keywords: Perovskites, DFT, Electronic properties, Optical properties, Thermoelectric properties, Mechanical properties, Thermodynamic properties.

SOMMAIRE

REMERCIEMENT	i
RÉSUMÉ	ii
TABLE DES MATIÈRES	iii
NOMENCLATURE	v
LISTE DES FIGURES	vi
LISTE DES TABLEAUX	vii
Introduction générale	1
Partie 1 : Étude bibliographique	4
Chapitre 1 : Généralités sur les semi-conducteurs et leurs alliages	5
I. 1. Introduction	6
I. 2. Notion des semi-conducteurs	6
I. 3. Propriétés électriques des semi-conducteurs	6
I. 3. 1. Notion d'électrons - trous dans les semi-conducteurs	7
I. 3. 2. Différents types de semi-conducteurs	8
I. 3. 2. 1. Semi-conducteurs intrinsèques	8
I. 3. 2. 2. Semi-conducteurs extrinsèques	8
a. Semi-conducteurs extrinsèques dopés N	8
b. Semi-conducteurs extrinsèques dopés P	9
I. 4. Propriétés optiques des semi-conducteurs	10
I. 4. 1. Notions de base optique des semi-conducteurs	10
I. 4. 2. Interaction rayonnement-matière	11
I. 4. 3. Interaction rayonnement - semi-conducteur	13
I. 4. 3. 1. Absorption fondamentale	13
I. 4. 3. 2. Émission spontanée	14
I. 4. 3. 3. Émission stimulée	14
I. 4. 4. Indice de réfraction	15
I. 5. Propriétés diélectriques des semi-conducteurs	16
I. 5. 1. Fonction diélectrique	17
I. 5. 2. Relation entre un diélectrique et l'indice de réfraction	19
I. 6. Propriétés structurales des semi-conducteurs	20

I. 6. 1. Exemples de structure cristalline.....	20
I. 6 .1. 1. Sphalérite.....	20
I. 6 .1. 2. Pérovskite.....	21
I. 6. 2. Paramètre du réseau.....	23
I. 7. Quelques applications des semi-conducteurs.....	25
I. 7. 1. Applications en électronique.....	25
I. 7. 2. Applications optoélectroniques.....	25
I. 7. 2. 1. Détecteurs de radiation électromagnétique.....	26
a. Détecteurs d'ultraviolet.....	26
b. Détecteurs photovoltaïques.....	27
I. 7. 2. 2. Émetteurs de radiation électromagnétique.....	28
I. 7. 2. 3. Diodes électroluminescentes.....	28
I. 7. 2. 4. Lasers.....	29
I. 8. Conclusion.....	30
Chapitre 2 : Cadre théorique de l'étude.....	32
II. 1. Introduction.....	33
II. 2. Théorie de la dynamique du réseau et les phonons.....	34
II. 2. 1. Dynamique de réseau.....	34
II. 2. 2. Notion de phonon.....	34
II. 2. 2. 1. Réseau unidimensionnel.....	35
II. 2. 2. 2. Généralisation à 3D.....	36
II. 2. 2. 3. Chaîne diatomique.....	37
II. 3. Théorie des bandes.....	41
II. 3. 1. Analyse des propriétés électroniques.....	42
II. 3. 1. 1. Étude des défauts.....	42
II. 3. 1. 2. Énergie de formation.....	43
II. 4. Théorie du repliement des bandes.....	46
II. 4. 1. Niveaux d'énergie.....	47
II. 4. 1. 1. Niveaux d'énergie d'un atome isolé.....	47
II. 4. 1. 2. Niveaux d'énergie d'un solide.....	47
II. 5. Statistique de Fermi-Dirac.....	48
II. 5. 1. Niveau de Fermi.....	48

II. 5. 2. Conséquences pour les matériaux.....	48
II. 5. 3. Notion du gap direct et indirect dans un semi-conducteur.....	50
II. 6. Théorie des alliages.....	52
II. 7. Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	52
II. 7. 1. Équation de Schrödinger.....	52
II. 7. 2. Approximation de base.....	53
II. 7. 2. 1. Approximation de Born-Oppenheimer (1927).....	53
II. 7. 2. 2. Approximation de Hartree (1928).....	54
II. 7. 2. 3. Approximation de Hartree-Fock (1930).....	54
II. 7. 3. Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	55
II. 7. 3. 1. Densité électronique.....	55
II. 7. 3. 2. Théorèmes et équations de Hohenberg et Kohn.....	56
II. 7. 3. 3. Équations de Kohn et Sham.....	58
II. 7. 3. 4. Résolution des équations de Kohn-Sham.....	58
II. 7. 3. 5. Approximations d'échange-corrélation dans la DFT.....	60
II. 7. 3. 5. 1. Approximation de la densité locale (LDA).....	61
II. 7. 3. 5. 2. Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	62
II. 7. 3. 5. 3. Approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé (GGA) avec polarisation du spin.....	62
II. 7. 3. 5. 4. Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ.....	63
II. 7. 3. 6. Introduction à la méthode Linéaire des Ondes Planes Augmentées (LAPW).....	63
II. 7. 3. 7. Méthode des ondes planes augmentées (APW).....	64
II. 7. 3. 8. Concept de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).....	66
a. Fonctions de base.....	66
b. Fenêtres d'énergie multiples.....	67
II. 7. 3. 9. Avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW.....	68
II. 7. 3. 10. Code WIEN2k.....	68
II. 7. 3. 10. 1. Initialisation.....	69
II. 7. 3. 10. 2. Calcul auto-cohérent.....	70
II. 7. 3. 10. 3. Détermination des propriétés.....	70
II. 8. Modélisation de la thermoélectricité.....	72
II. 8. 1. Équation de Boltzmann.....	72

II. 8. 2. Fondement de la théorie semi-classique de transport.....	72
II. 8. 3. Approximation du temps de relaxation.....	72
II. 9. Conclusion.....	74
Chapitre 3 : Présentation des matériaux pérovskites : Architecture atomique et élaboration.....	75
III. 1. Introduction.....	76
III. 2. Structure de la pérovskite.....	77
III. 2. 1. Pérovskite simple.....	77
III. 2. 1. 1. Titanate de baryum (BaTiO_3).....	79
III. 2. 1. 2. Structure cristalline de BaTiO_3	79
III. 2. 1. 3. Synthèse de BaTiO_3	82
III. 3. Pérovskites en couches.....	86
III. 3. 1. Aperçu historique et propriétés des phases de Ruddlesden-Popper.....	87
III. 3. 2. Famille des Ruthénates.....	89
III. 3. 3. 1. Structure cristalline de Sr_2RuO_4	91
III. 3. 3. Revue bibliographique sur le titanate de strontium.....	93
III. 3. 3. 1. Synthèse de Sr_2TiO_4	94
III. 4. Conclusion.....	94
Partie 2 : Résultats et discussions.....	95
Chapitre 4 : Dopage des pérovskites simples et en couches.....	96
IV. Introduction.....	97
IV. 1. Étude théorique des propriétés électroniques, optiques et thermoélectriques de BaTiO_3 dopé au tellure à l'aide du potentiel Becke - Johnson modifié.....	97
IV. 1. 1. Méthode de calcul.....	97
IV. 1. 2. Application à la pérovskite simple BaTiO_3	98
IV. 1. 2. 1. Propriétés structurales.....	98
IV.1. 2. 2. Énergie de formation.....	99
IV.1. 2. 3. Structures de bandes et densités d'états.....	100
IV.1. 2. 3. 1. Matériau pur.....	102
IV.1. 2. 3. 2. Matériau dopé.....	102
IV.1. 2. 4. Études optiques.....	104
IV.1. 2. 4. 1. Fonction diélectrique.....	105

IV.1. 2. 4. 2. Coefficient d'absorption optique et conductivité optique.....	106
IV.1. 2. 4. 3. Bande interdite optique.....	108
IV.1. 2. 4. 4. Énergie d'Urbach E_U ou le bord d'Urbach (<i>Urbach tail</i>).....	110
IV.1 2. 5. Étude thermoélectrique.....	115
IV. 2. Sr_2TiO_4 dopé aux chalcogènes (S, Se, Te) pour les applications optoélectroniques en utilisant le potentiel Becke - Johnson modifié.....	115
IV. 2. 1. Méthode de calcul.....	115
IV. 2. 2. Application à la pérovskite en couche Sr_2TiO_4	116
IV. 2. 2. 1. Stabilité structurelle.....	116
IV. 2. 2. 2. Énergie de formation.....	118
IV. 2. 2. 3. Comportement électronique.....	119
IV. 2. 2. 3. 1. Sr_2TiO_4 pur.....	119
IV. 2. 2. 3. 2. Sr_2TiO_4 dopé.....	120
IV. 2. 2. 4. Comportement optique.....	124
IV. 2. 2. 4. 1. Coefficient d'absorption optique et conductivité optique.....	124
IV. 2. 2. 4. 2. Gap optique et énergie d'Urbach.....	127
IV. 3. Conclusion.....	131
Chapitre 5 : Substitution atomique et déformation dans les pérovskites en couches.....	132
V. Introduction.....	133
V. 1. Effets de la substitution et la déformation uniaxiale sur les propriétés structurales, électroniques et optiques de Sr_2RuO_4 en utilisant le potentiel TB-mBJ.....	133
V. 1. 1. Méthode de calcul.....	133
V. 1. 2. Application à la pérovskite en couche Sr_2RuO_4	134
V. 1. 2. 1. Propriétés structurales.....	134
V. 1. 2. 2. Propriétés électroniques.....	137
V. 1. 2. 2. 1. Matériau pur : Sr_2RuO_4	137
V. 1. 2. 2. 2. Matériau dopé : $Sr_2RuO_{4-x}F_x$ ($x = 2$).....	139
a. Alliage quaternaire $Sr_2RuO_{4-x}F_x$ ($x = 2$) sans déformation.....	139
b. Alliage quaternaire $Sr_2RuO_{4-x}F_x$ ($x = 2$) sous déformation uniaxiale.....	141
V. 1. 2. 3. Études optiques.....	143
V. 1. 2. 3. 1. Coefficient d'absorption optique, bande interdite optique, énergie d'Urbach et conductivité optique.....	143

V. 2. Corrélation entre la mobilité des porteurs et la masse effective dans $\text{Sr}_2\text{RuO}_{4-x}\text{F}_x$ ($x=2$) sous une déformation uniaxiale en utilisant la fonction hybride Yukawa screened PBE0.....	152
V. 2. 1. Détails de calcul.....	152
V. 2. 2. Applications au composé $\text{Sr}_2\text{RuO}_{4-x}\text{F}_x$ ($x = 0, 2$).....	153
V. 2. 2. 1. Propriétés structurales.....	153
V. 2. 2. 2. Stabilité relative.....	155
V. 2. 2. 2. 1. Dispersion des phonons.....	155
V. 2. 2. 2. 2. Énergie de cohésion.....	156
V. 2. 2. 3. Comportement électronique sous l'effet de la fonction hybride.....	157
V. 2. 2. 3. 1. Composé Sr_2RuO_4 pur.....	157
V. 2. 2. 3. 2. Sr_2RuO_4 dopé au fluor : $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ non déformé.....	158
V. 2. 2. 3. 3. Sr_2RuO_4 dopé au fluor : $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ sous une déformation.....	160
V. 2. 2. 4. Masses effectives.....	161
V. 2. 2. 5. Propriétés de transport.....	162
V. 2. 2. 5. 1. Taux de diffusion.....	163
V. 2. 2. 5. 2. Influence de la déformation uniaxiale sur la mobilité.....	164
V. 3. Conclusion.....	169
Chapitre 6 : Pérovskites en couches minces.....	170
VI. Introduction.....	171
VI. 1. Stabilité mécanique et paramètres thermodynamiques des composés Sr_2RuO_4 et $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ sous l'effet de la pression et de la température	171
VI. 1. 1. Détails de calcul.....	171
VI. 1. 2. Propriétés élastiques.....	172
VI. 1. 3. Étude thermodynamique.....	176
VI. 1. 3. 1. Modèle quasi-harmonique.....	176
VI. 1. 3. 1. 1. Coefficient de dilatation thermique.....	177
VI. 1. 3. 1. 2. Température de Debye.....	178
VI. 1. 3. 1. 3. Énergie libre de Gibbs et le paramètre de Grüneisen.....	180
VI. 1. 3. 1. 4. Capacité calorifique à volume et pression constante.....	182
VI. 2. Effet de l'épaisseur sur le composé $\text{Sr}_2\text{RuO}_{4-x}\text{F}_x$ ($x = 2$).....	183
VI. 2. 1. Structure des couches minces de $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ (0 0 1).....	183

VI. 2. 2. Stabilité de la surface.....	184
VI. 2. 3. Propriétés électroniques.....	184
VI. 2. 4. Propriétés optiques.....	188
VI. 2. 4. 1. Fonction diélectrique.....	188
VI. 2. 4. 2. Coefficient d'absorption optique.....	191
VI. 2. 4. 3. Bande interdite optique et énergie d'urbach.....	194
VI. 3. Conclusion.	197
Conclusion générale et perspectives.....	198
Références.....	201

NOMENCLATURE

Abréviations les plus couramment utilisées

PV : Photovoltaïques.

E : Énergie.

h : Constante de Plank.

c : Célérité de la lumière.

n : Indice de réfraction.

R : Indice de réfraction.

κ : Vecteur d'onde.

eV: Electron volt.

I_{ph}: Photo-courant.

L_d: Longueur de diffusion des porteurs de charge.

μ : Mobilité.

D_{n,p}: Coefficient de diffusion des porteurs, électrons ou trous.

k: Constante de Boltzmann.

T : Température.

q: Charge électronique.

τ : Durée de vie des porteurs.

cm: Centimètre.

J: Joule.

$\mu_{n,p}$: Mobilité des porteurs, électrons ou trous.

V : Volt.

E_g: Énergie de gap.

BV : Bande de valence.

BC : Bande de conduction.

DFT : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.

SCF : Auto-Cohérente.

LDA: Approximation de la Densité Locale

LSDA: Approximation de la Densité de Spin Locale.

GGA: Approximation du Gradient Généralisé.

GGA-PBE: Approximation du Gradient Généralisé de Perdew, Burk et Ernzerhof.

TB-mBJ : Potentiel de Tran et Blaha et Becke Johnson modifié.

APW : Ondes Planes Augmentées.

IBZ : Zone de Brillouin Irréductible.

EXC : Énergie d'échange.

LAPW : Ondes Planes Augmentées Linéarisées.

FP-LAPW : Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total.

DOS : Densités des Etats.

TDOS/PDOS: Densité d'états totale / partielle.

E : Énergie totale

V : Volume de la maille.

E₀ : Énergie de la maille à l'équilibre.

V₀ : Volume de la maille à l'équilibre.

B₀ : Module de compression à l'équilibre.

B₀' : Dérivée première du module de compression à l'équilibre par apport à la pression.

CBM : Minimum de la bande de valence.

VBM : Maximum de la bande de conduction.

m_e^{*} : Masse effective des électrons.

m_h^{*} : Masse effective des trous.

ε(ω) : Fonction diélectrique complexe.

ε₁(ω) : Fonction diélectrique complexe.

ε₂(ω) : Partie réelle de la fonction diélectrique.

α (ω) : Coefficient d'absorption.

K (ω) : Coefficient d'absorption.

R(ω) : Coefficient de réflexion.

E_f : Énergie de Fermi.

ZT : Facteur de mérite.

LISTE DES FIGURES

- Fig. I. 1.** Conductivité électrique à température ambiante de quelques types de matériaux.
- Fig. I. 2.** Dualité de la conductivité électrique dans les semi-conducteurs.
- Fig. I. 3.** Bilan électronique pour un semi-conducteur intrinsèque : **(a)**. Diagramme des bandes d'énergie **(b)**. Densités d'états énergétiques **(c)**. Distributions de Fermi-Dirac **(d)**. Densités énergétiques de porteurs (les densités de porteurs n et p).
- Fig. I. 4.** Semi-conducteurs extrinsèques type N.
- Fig. I. 5.** Semi-conducteurs extrinsèques type P.
- Fig. I. 6.** Bilan électronique pour un semi-conducteur extrinsèque.
- Fig. I. 7.** Effets du rayonnement sur les différents matériaux.
- Fig. I. 8.** Spectre des rayonnements électromagnétiques.
- Fig. I. 9.** Diagramme des longueurs d'ondes absorbées par certains semi-conducteurs.
- Fig. I. 10.** Différents types d'absorption.
- Fig. I. 11.** Différents types d'émission spontanée.
- Fig. I. 12.** Émission stimulée sans et avec amplification.
- Fig. I. 13.** Indice de réfraction d'un matériau.
- Fig. I. 14.** Effet d'un champ électrique à l'échelle microscopique.
- Fig. I. 15.** Réponse d'un diélectrique à une excitation alternative.
- Fig. I. 16.** Variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence.
- Fig. I. 17.** Relation entre l'optique et le diélectrique.
- Fig. I. 18.** Relation entre la structure cristalline et la structure de bandes des matériaux semi-conducteurs.
- Fig. I. 19.** Structure zinc blend des matériaux semi-conducteurs.
- Fig. I. 20.** Effet de la taille ionique des cations A et B sur les distorsions observées de la structure de la pérovskite ; **(a)** cas $A^{2+} B^{4+} O_3$ et **(b)** cas $A^{3+} B^{3+} O_3$.
- Fig. I. 21.** Éléments chimiques pouvant occuper des sites cationiques dans la structure de la pérovskite.
- Fig. I. 22.** Longueur d'onde, Gap énergétique et Paramètre du réseau des matériaux semi-conducteurs les plus communs.
- Fig. I. 23.** Ajustement du paramètre de maille en fonction de la composition x .
- Fig. I. 24.** Propriétés optiques des semi-conducteurs et leurs applications.
- Fig. I. 25.** Principe de la photoconduction dans les semi-conducteurs.
- Fig. I. 26.** Absorption d'un photon dans la zone de déplétion d'une jonction PN.

Fig. I. 27. Variation de la longueur d'onde en fonction du gap.

Fig. I. 28. Diodes électroluminescentes et leurs symboles électroniques.

Fig. I. 29. Utilisation des OLEDs dans la construction des écrans.

Fig. II. 1. Chaîne unidimensionnelle.

Fig. II. 2. Courbe de dispersion.

Fig. II. 3. Représentation de la chaîne linéaire à deux atomes par maille.

Fig. II. 4. Courbe de dispersion sur une demi-période pour un réseau à 1 dimension avec deux types d'atomes. Nous avons deux régimes, acoustique à basse fréquence avec une vitesse de propagation élevée et une branche optique au-dessus.

Fig. II. 5. Présentation des modes de vibrations et des mouvements atomiques. **(a)** un mode acoustique, avec un mouvement en phase des atomes. **(b)** un mode optique dans lequel les atomes ne sont pas en déphasage.

Fig. II. 6. Représentation de la zone de Brillouin en 3 dimensions pour CFC (Zinc-blende), avec les points de hautes symétries Γ , L, K, X, U et W. La figure est présentée dans l'ouvrage de M. Lundstrom.

Fig. II. 7. Schéma des différents types de défaut possible dans un cristal, (a) cristal parfait, (b) lacune anionique, (c) lacune cationique, (d) substitution de type antisite anionique, (e) substitution du cation par un atome X, (f) défaut interstitiel.

Fig. II. 8. Représentation schématique de l'énergie de formation du défaut de type lacune de X avec un état de charge 2^- .

Fig. II. 9. (a). Représentation des énergies de formation de défauts, états de charge et niveaux de transition et **(b)** limite de dopabilité p et n.

Fig. II. 10. Position des niveaux de transition des défauts dans le gap, **(a)** profond et induisent des centres de recombinaison, **(b)** niveau de transition peu profond de type n et **(c)** peu profond de type p.

Fig. II. 11. Structure de bandes (a) pour un atome sur une chaîne : structure de bandes de la maille primitive, (b) technique de repliement pour la structure de bandes pour une maille doublée (b), (c) structure de bandes d'une maille triplée et (d) d'une maille quadruplée.

Fig. II. 12. Structure de bandes des électrons libres et d'électrons dans un cristal.

Fig. II. 13. Structure de bandes des semi-conducteurs dopés N et P.

Fig. II. 14. Gap direct et Gap indirect dans un semi-conducteur à gap indirect.

Fig. II. 15. Gaps directs et indirects.

Fig. II. 16. Représentation schématique de la densité électronique

Fig. II. 17. Premier théorème de Kohn et Hohenberg.

Fig. II. 18. Processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham .

Fig. II. 19. Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques: Sphères α et β de rayons muffin-tin R_α et R_β respectivement.

Fig. II. 20. Exemple de fenêtre avec un état semi-cœur.

Fig. II. 21. Organigramme du code WIEN2k.

Fig. III. 1. Schéma de la structure pérovskite idéale

Fig. III. 2. Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3 .

Fig. III. 3. Structure cristalline cubique de BaTiO_3 .

Fig. III. 4. Transitions de phases successives de BaTiO_3 .

Fig. III. 5. Cycle d'hystérésis de polarisation en fonction du champ appliqué.

Fig. III. 6. Évolution de la structure du BaTiO_3 et de ses caractéristiques diélectriques en fonction de la température.

Fig. III. 7. Images MEB des poudres d'oxydes de BaTiO_3 obtenues a partir de précurseurs oxalates synthétisées dans l'eau (a) et dans l'éthanol (b).

Fig. III. 8. Méthode de synthèse du titanate de baryum selon Kholam.

Fig. III. 9. (a) Pérovskite simple, (b) Pérovskite de Dion–Jacobson, (c) Pérovskite de Ruddlesden–Popper, (d) Pérovskite d'Aurivillius.

Fig. III. 10. (a) Résistivité de SrRuO_3 , on observe une transition à 160 K, le matériau devient alors ferromagnétique (itinérant) - (b) Résistivité de $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ à différents champs ; en-dessous de 7,5 T, la résistivité suit un comportement en T^2 , au-dessus de ce champ critique, la résistivité devient alors linéaire en température - (c) Diagramme de phase de $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ obtenu par μSR : "AF "est la phase antiferromagnétique, "SG" est la phase de verre de spin ; Diagramme de $\text{Sr}_2\text{Ru}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$: tout de suite après avoir détruit la supraconductivité, émerge une phase d'onde de spin "SDW" détectée par susceptibilité magnétique.

Fig. III. 11. (a) Sr_2RuO_4 possède une structure pérovskite tétragonale de groupe d'espace $I4/mmm$ - (b) Configuration des orbitales dans les plans RuO_2 .

Fig. III. 12. Résistivité le long de l'axe c en vert, résistivité le long de l'axe a en rouge.

Fig. III. 13. Schéma de la structure cristalline d'une cellule unitaire des membres $n = 1$ (Sr_2TiO_4), $n = 2$ ($\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$), $n = 3$ ($\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$), $n = 4$ ($\text{Sr}_5\text{Ti}_4\text{O}_{13}$), $n = 5$ ($\text{Sr}_6\text{Ti}_5\text{O}_{16}$), et $n = \infty$ (SrTiO_3). Les cercles représentent les atomes de Sr, tandis que les atomes de Ti sont au centre des octaèdres.

Fig. IV. 1. Illustration schématiques de BaTiO_3 pur et dopé au tellure.

Fig. IV. 2. Densité totale et partielle d'états de BaTiO_3 pur (a). Structure de bande de BaTiO_3 non dopé (b). La ligne pointillée indique la position du niveau de Fermi.

Fig. IV. 3. Structure de bande de BaTiO₃ en fonction des concentrations de tellure **(a)**, **(b)** et **(c)**. Densité d'états totale et partielle de Te dopé BaTiO₃ à 8,3 % **(d)**.

Fig. IV. 4. (a) Partie réelle de la fonction diélectrique de l'échantillon pur et de l'échantillon dopé. Te dopé BaTiO₃ à 8,3 %. **(b)** Partie imaginaire de la fonction diélectrique du matériau pur et du matériau dopé à 8,3 %.

Fig. IV. 5. (a) Coefficient d'absorption de BaTiO₃ pur et de tellure dopé BTO en fonction de la longueur d'onde. **(b)** Conductivité optique en fonction de la longueur d'onde.

Fig. IV. 6. Tracé de $(\alpha h\nu)^m = f(h\nu)$ pour l'estimation du gap d'énergie optique. La valeur de l'exposant m est $1/2$ pour le composé pur (gap indirect : $(\alpha h\nu)^{1/2} 10^2$) et 2 pour le titanate de baryum dopé au tellure (gap direct : $(\alpha h\nu)^2 10^{11}$).

Fig. IV. 7. Tracé de $\ln(\alpha) = f(h\nu)$ pour le pur **(a)** et pour le Te dopé BaTiO₃ **(b)**, à partir duquel on peut obtenir l'énergie d'Urbach.

Fig. IV. 8. Relation entre la bande interdite E_g^{opt} et l'énergie d'Urbach E_U .

Fig. IV. 9. Conductivité électrique **(a)**, Coefficient Seebeck **(b)** Facteur de mérite ZT **(c)** en fonction de la température, selon différentes concentrations.

Fig. IV. 10. Vue schématique de Sr₂TiO₄.

Fig. IV. 11. Structure de bande, densité d'état totale et partielle pour le Sr₂TiO₄ pur.

Fig. IV. 12. Densités d'états totale et partielle pour les composés Sr₂TiO_{4-x}Y_x (Y = S, Se, Te).

Fig. IV. 13. Structures de bande pour les composés Sr₂TiO_{4-x}Y_x (Y = S, Se, Te).

Fig. IV. 14. Coefficient d'absorption pour le Sr₂TiO₄ pur et dopé avec des éléments chalcogènes.

Fig. IV. 15. Conductivité optique pour le Sr₂TiO₄ pur et dopé avec des éléments chalcogènes.

Fig. IV. 16. Estimation du gap optique et de l'énergie d'Urbach pour le Sr₂TiO₄ pur.

Fig. IV. 17. Tracé de $(\alpha h\nu)^m = f(h\nu)$ pour l'estimation du gap optique.

Fig. IV. 18. Tracé de $\ln(\alpha) = f(h\nu)$ à partir duquel on peut obtenir l'énergie d'Urbach.

Fig. IV. 19. Bandes interdites optiques et les énergies d'Urbach de Sr₂TiO₄ en fonction des concentrations de chalcogènes.

Fig. V. 2. Structure de bande polarisée en spin de Sr₂RuO₄: **(a)** spin up et **(b)** spin down. La ligne pointillée indique la position du niveau de Fermi.

Fig. V. 3. Densité d'états totale et partielle polarisée en spin du composé Sr₂RuO₄ composé.

Fig. V. 4. Structure de bande avec spin polarisée de l'alliage quaternaire de Sr₂RuO₂F₂ sans déformation et **(b)** Densité d'états totale et partielle avec spin polarisée de l'alliage quaternaire. Sr₂RuO₂F₂.

Fig. V. 5. Variation de gap indirect en fonction de CTS.

Fig. V. 6 – (a). Structure de bande de $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ sous contrainte de compression.

Fig. V. 6 – (b). Structure de bande de $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ sous contrainte de compression.

Fig. V. 7. Coefficient d'absorption de $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ avec et sans contrainte de compression dans les deux directions.

Fig. V. 8. Coefficient d'absorption de $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ avec et sans contrainte de traction dans les deux directions.

Fig. V. 9. Tracé de $(\alpha h\nu)^m = f(h\nu)$ pour l'estimation de l'écart d'énergie optique (gap optique) sans et avec déformation par compression dans les deux directions x-z.

Fig. V. 10. Tracé de $(\alpha h\nu)^m = f(h\nu)$ pour l'estimation de l'écart d'énergie optique (gap optique) sans et avec déformation par traction dans les deux directions x-z.

Fig. V. 11. Bande interdite optique en fonction du CTS.

Fig. V. 12. Tracé de $\ln(\alpha) = f(h\nu)$ pour $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ avec et sans CTS dans les deux directions x-z.

Fig. V. 13. Conductivité optique pour $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ avec et sans CTS dans les deux directions x-z.

Fig. V. 14 – (a). Vue schématique de la structure $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$.

Fig. V. 14 – (b). Optimisation de l'énergie totale calculée en fonction du volume du $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ déformé.

Fig. V. 15 – (a) –(b). Dispersion des phonons de Sr_2RuO_4 et de $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ non déformé.

Fig. V. 16. Bande interdite électronique et énergie de cohésion du $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ déformé et non déformé.

Fig. V. 17 – (a). Densités d'états totales et partielles polarisées en spin dans Sr_2RuO_4 en utilisant la fonction hybride (YS-PBE0).

Fig. V. 17 – (b). Densités d'états totales et partielles polarisées en spin dans le $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ en utilisant la fonction hybride (YS-PBE0).

Fig. V. 17 – (c). Structures de bandes polarisées en spin du $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ non déformé et sous déformation en utilisant la fonction hybride (YS-PBE0).

Fig. V. 18. Concentration de porteurs, coefficient Seebeck et conductivité électrique du Sr_2RuO_4 .

Fig. V. 19. Mobilité des porteurs [(a, c) électrons et (b, c) trous] et leurs masses effectives à température ambiante de $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ déformé et non déformé.

Fig. V. 20. Concentration de porteurs [(a) électrons et (b) trous] et leurs conductivités électriques à la température ambiante dans le $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ déformé et non déformé.

Fig. V. 21 – (a) – (b). Mobilité des porteurs [(a) électrons et (b) trous] en fonction de la température à $\varepsilon_z = -8\%$, 0% , et $+8\%$.

Fig. VI. 1. Coefficient de dilatation thermique en fonction des températures à différentes pressions.

Fig. VI. 2. Température de Debye en fonction de la température à différentes pressions.

Fig. VI. 3. Énergie libre de Gibbs (G) en fonction de la température à différentes pressions.

Fig. VI. 4. Paramètre de Grüneisen γ en fonction de la température à différentes pressions.

Fig. VI. 5. Capacité thermique en fonction de la température à différentes pressions.

Fig. VI. 6. Structure de bande électronique des films $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$.

Fig. VI. 7. Densité totale d'états du de $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$.

Fig. VI. 8. Spectres de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique dans les directions (xx) et (zz).

Fig. VI. 9. Coefficient d'absorption du composé $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ dans les directions (xx) et (zz).

Fig. VI. 10. Bande interdite optique du composé $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ dans les directions (xx) et (zz).

Fig. VI. 11. Énergie d'Urbach du composé $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ dans les directions (xx) et (zz).

LISTE DES TABLEAUX

Tableau III. 1. Positions atomiques dans la phase cubique pérovskite $Pm3m$.

Table IV. 1. Énergies de formation E_{form} (eV) des systèmes purs BaTiO_3 et des systèmes dopés.

Tableau IV. 2. Bande interdite électronique E_g de BaTiO_3 pur et dopé en fonction de différentes concentrations.

Tableau IV. 3. Valeurs de la bande interdite optique et des énergies d'Urbach de BaTiO_3 en fonction des concentrations de tellure.

Tableau IV. 4. Groupe d'espace, volume V ($\text{\AA}^3$) et constantes de réseau pour les composés Sr_2TiO_4 et $\text{Sr}_2\text{TiO}_{4-x}\text{Y}_x$.

Tableau IV. 5. Bande interdite électronique E_g (eV), module de masse B (GPa) et ses dérivés sous pression B' , énergie de formation E_f (eV) pour les composés Sr_2TiO_4 et $\text{Sr}_2\text{TiO}_{4-x}\text{Y}_x$.

Tableau IV. 6. Énergie d'Urbach E_U (eV) et la bande interdite optique E_g^{opt} (eV) pour les composés Sr_2TiO_4 et $\text{Sr}_2\text{TiO}_{4-x}\text{Y}_x$.

Tableau. V. 1. Paramètres de la maille à l'équilibre de Sr_2RuO_4 et $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ correspondant à l'énergie totale minimale (sous déformation uniaxiale) et à l'énergie de cohésion.

Tableau. V. 2. Constantes de réseau à l'équilibre, module de masse B (GPa) et son dérivé sous pression B' de Sr_2RuO_4 et $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ en utilisant l'approximation GGA-PBE.

Tableau. V. 3. Moments magnétiques totaux et locaux μ_B (en *Bohr magnetons*).

Tableau. V. 4. Rapport entre la masse effective des électrons (m_e^*/m_e) et la masse effective des trous lourds (m_{hh}^*/m_e) et des trous légers (m_{lh}^*/m_e).

Tableau VI. 1. Paramètres élastiques calculés : module de cisaillement (G) et module de masse (B), coefficient de Poisson (ν), module de Young (E), relation de Cauchy (C_c) en utilisant les approximations de Voigt, Reuss et Hill.

Tableau VI. 2. Epaisseurs, énergie totale et, énergie de surface pour un nombre différent de couches.

Tableau VI. 3. Bande interdite électronique, masse effective des trous et des électrons pour les films de $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ et les films massifs.

Tableau VI. 4. Constantes diélectriques statiques, bande interdite optique, et énergie d'urbach de $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La science des matériaux a connu un essor impressionnant de la mise en œuvre de nouveaux matériaux exploitables dans différents dispositifs. Elle repose sur la relation entre les propriétés, la morphologie structurale et la mise en œuvre des matériaux qui constituent les objets qui nous entourent (métaux, semi-conducteurs, céramiques, composites, etc.). La connaissance et la maîtrise des phénomènes microscopiques confèrent aux scientifiques et aux industriels la possibilité d'élaborer de nouveaux matériaux aux propriétés et aux performances voulues pour différentes applications.

La classification des matériaux dépend de l'application souhaitée. En particulier, pour une application optoélectronique ou photovoltaïque on s'intéresse aux semi-conducteurs qui ont suscités un vif intérêt tant dans leur analyse expérimentale que dans leur développement théorique. Les semi-conducteurs ont permis une nouvelle alternative pour l'électronique moderne. C'est en fait la nature directe du gap d'énergie de la plupart de ces matériaux qui lui confère une place privilégiée dans le domaine de l'optoélectronique. De plus, la possibilité de réaliser des alliages binaires, ternaires ou encore quaternaires a permis l'essor d'une multitude de choix pour réaliser de nouveaux dispositifs optoélectroniques pouvant couvrir une gamme de longueurs d'onde allant de l'infrarouge à l'ultraviolet avec des paramètres de maille assez variés [1-3].

Au cours de ces dernières années, les matériaux pérovskites ont acquis un énorme intérêt et sont devenus l'un des sujets les plus motivants dans le domaine de la recherche scientifique en raison des propriétés physiques et électriques extraordinaires qui caractérisent cette famille de composés. Ces propriétés sont sensibles à la température, la pression et aux changements de phase. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux deux familles de matériaux pérovskites de type A_2BO_4 et ABO_3 où A est un métal alcalin et B un alcalino terreux ou un métal de transition. Ces matériaux sont déjà utilisés dans de nombreuses applications technologiques dans le domaine des capteurs et de l'électronique. Bien qu'ils présentent tous à haute température la même structure cubique simple, l'intérêt pour ces composés réside en grande partie dans les distorsions structurales qu'ils peuvent développer à basse température. Toutefois, une compréhension claire des propriétés physico-chimiques d'un matériau passe d'abord par une connaissance précise de sa structure à l'échelle atomique.

Les matériaux peuvent prendre des formes diverses et présentent des propriétés extrêmement variées mais ils sont tous constitués d'atomes. L'étude de leurs propriétés revient à décrire le

comportement de l'ensemble des électrons et des noyaux en interaction et à essayer de comprendre comment les atomes interagissent entre eux et changent de structure sous l'effet d'un paramètre extérieur comme la température ou la pression en montrant d'autres propriétés particulières. Dans ce contexte, les méthodes de simulation numérique constituent des outils complémentaires aux études expérimentales pour la description de ces matériaux. Dans certains cas, les calculs théoriques permettent même d'anticiper sur la conception de nouveaux matériaux et leurs conditions de synthèse qui conduiront à des propriétés potentiellement meilleures. Les techniques de modélisation numérique ont évolué rapidement au cours des dernières décennies en raison de l'accroissement de la puissance de l'outil informatique. Ces techniques combinent des calculs de différents types qui couvrent différentes échelles allant de l'échelle des dimensions atomiques à l'échelle macroscopique de la matière. L'étude des différentes propriétés des matériaux solides comme : les propriétés électroniques, magnétiques, optiques, mécaniques et thermodynamiques, est devenue possible à l'aide de l'exécution des traitements basés sur la mécanique quantique. Notamment, les simulations quantiques de premiers principes « *ab initio* » utilisant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées qui permettent de déterminer avec précision une large gamme de propriétés physico-chimiques de la matière.

L'objectif principal du travail de recherche mené au cours de cette thèse est l'étude des propriétés structurales, élastiques, optoélectronique et thermiques des composés BaTiO_3 , Sr_2TiO_4 et Sr_2RuO_4 basée sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2k. De plus, nous avons présenté les effets physiques apparaissant lors de l'insertion des impuretés et l'application d'une déformation uniaxiale. Le manuscrit est structuré autour de six chapitres :

Le premier chapitre présente des généralités sur les matériaux pérovskites, leurs propriétés ainsi que leur domaine d'application.

Le deuxième chapitre expose les différentes méthodes utilisées au cours de ce travail, notamment les méthodes basées sur la DFT, les différentes approximations utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation, la méthode FP-LAPW et une description de code de calcul WIEN2k employé pour simuler les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastiques, thermodynamiques et optiques des pérovskites.

Dans le troisième chapitre nous décrivons de manière générale la structure cristallographique des pérovskites étudiées et quelques méthodes expérimentales de préparation.

Dans le quatrième, le cinquième et le dernier chapitre de ce manuscrit nous résumerons les différents résultats obtenus en utilisant les méthodes décrites précédemment et nous confronterons ces prédictions aux résultats déjà acquis expérimentalement ainsi qu'aux travaux théoriques consacrés à cet égard. Enfin, les principaux résultats acquis de la présente étude seront résumés dans une conclusion générale.

PREMIÈRE PARTIE
ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE 1
GÉNÉRALITÉS SUR LES SEMI-CONDUCTEURS ET
LEURS ALLIAGES

I. 1. Introduction

Les propriétés des matériaux sont souvent les limites de performances des systèmes conçus. La connaissance de ces propriétés s'avère primordiale mais il faut nécessairement savoir que ces propriétés macroscopiques sont très liées aux structures élémentaires de ces matériaux, c.à.d. descendre jusqu'à l'échelle atomique. Le silicium fut découvert en 1824 par J.J. Berzelius à Stockholm, en Suède. C'est, après le carbone, l'élément le plus abondant de la terre, Le germanium est découvert par le savant allemand Clemens Winkler en 1886, il peut être trouvé dans beaucoup d'endroits, mais en concentrations faibles.

Actuellement les technologies de circuits intégrés utilisent encore le silicium et le germanium comme matériau semi-conducteur de base de largeur de bande interdite moyenne s'adaptant aux contraintes imposées par les applications à des températures normales, soit de 0 à 100°C [1]. La performance de ces technologies se dégrade progressivement à de plus hautes températures. En électronique rapide ou optoélectronique, les propriétés du silicium sont insuffisantes (mobilités, transitions indirectes...), dans de telles applications, d'autres composés semi-conducteurs sont préférables.

I. 2. Notion des semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un matériau caractérisé par des propriétés physicochimiques bien déterminées obéissant à des lois typiques évoquant l'ensemble des composants et dispositifs dont le fonctionnement est étroitement lié à l'utilisation de ces semi-conducteurs.

I. 3. Propriétés électriques des semi-conducteurs

La conductivité des semi-conducteurs est entre celle des métaux et celle des isolants se comportant comme des isolants au zéro absolu, conduisant de l'électricité de façon limitée à température ambiante comme le montre la figure ci-dessous. Leurs caractéristiques peuvent être modifiées en fonction de la température ou en fonction des impuretés ajoutées en les dopant afin d'altérer leurs propriétés électriques [2]. Ces variations dans la conductivité électrique sous l'influence de divers facteurs font des semi-conducteurs les matériaux de choix pour l'électronique et ses applications.

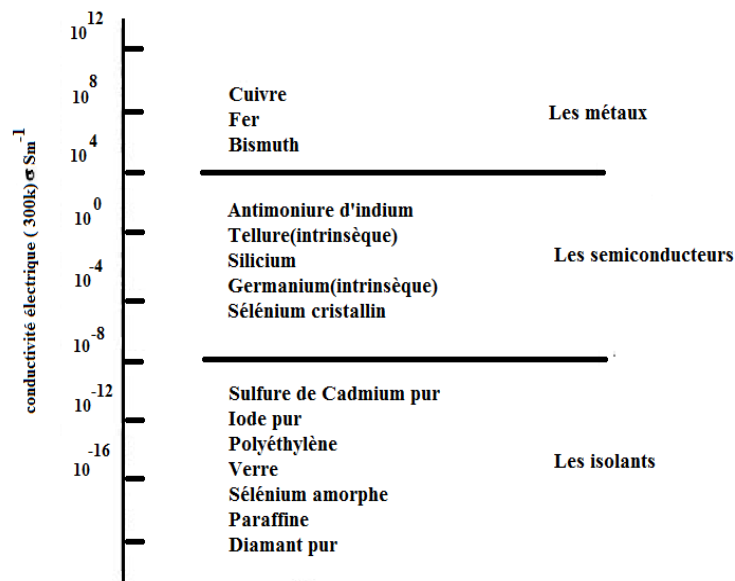


Fig. I. 1. Conductivité électrique à température ambiante de quelques types de matériaux [2].

I. 3. 1. Notion d'électrons - trous dans les semi-conducteurs

Les porteurs libres intrinsèques dans un semi-conducteur est double, soit des électrons (charge négative) soit des trous (charge positive) dont le nombre n_i et p_i est fonction de la température. La neutralité du matériau fait que n_i doit être égal à p_i , comme le représente la figure ci-dessous [3].

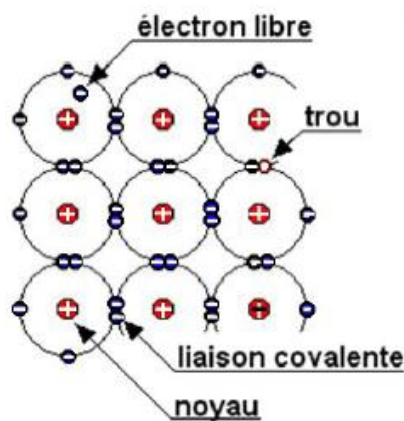


Fig. I. 2. Dualité de la conductivité électrique dans les semi-conducteurs [3].

Ce nombre est très faible comparé au nombre d'atomes par cristal, d'où la conductivité intrinsèque est considérée comme faible. Le fait d'augmenter soit le nombre d'électrons soit le nombre des trous modifie énormément les propriétés électriques des semi-conducteurs.

I. 3. 2. Différents types de semi-conducteurs

I. 3. 2. 1. Semi-conducteurs intrinsèques

Ce sont des semi-conducteurs très purs et très bien cristallisés présentant un réseau cristallin parfaitement périodique tout en ayant un taux d'impuretés très faible (moins de 1 atome d'impureté pour 10^{13} atomes de l'élément semi-conducteur). Ils se comportent comme des isolants à très basse température et leur conductivité augmente avec la température, la figure ci-dessous donne un résumé global des semi-conducteurs intrinsèques du point de vu structure de bandes et distributions des charges [4].

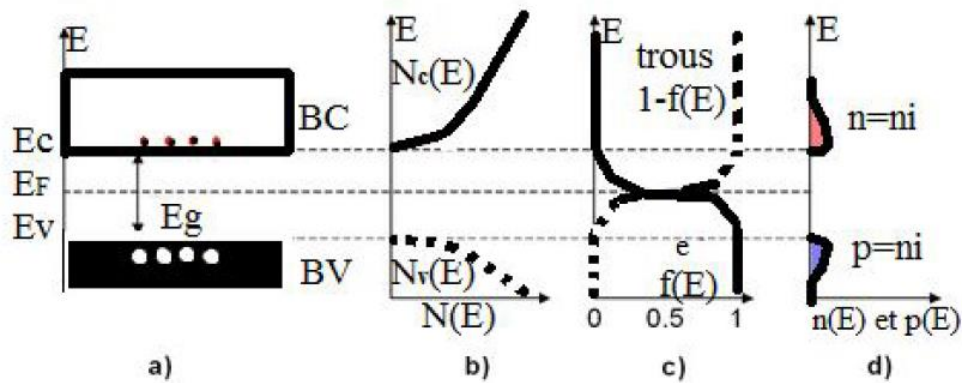


Fig. I. 3. Bilan électronique pour un semi-conducteur intrinsèque :

(a). Diagramme des bandes d'énergie (b). Densités d'états énergétiques (c). Distributions de Fermi-Dirac (d). Densités énergétiques de porteurs (les densités de porteurs n et p) [4].

I. 3. 2. 2. Semi-conducteurs extrinsèques

Un semi-conducteur extrinsèque est un semi-conducteur intrinsèque dopé par des impuretés spécifiques, tout en gardant le degré de pureté initial nettement supérieur au taux du dopage, lui conférant des propriétés électriques adaptées aux applications électroniques (diodes, transistors, etc...) et optoélectroniques (émetteurs et récepteurs de lumière, etc...).

a. Semi-conducteurs extrinsèques dopés N

En introduisant des atomes pentavalents tels que le phosphore P, l'arsenic As (dopage N) dans un cristal, certaines liaisons se casent laissant place à ces extra atomes qui ont cinq électrons de valence, ce qui comble les liaisons en laissant un électron libre dans le cristal peu lié au noyau et passe aisément dans la bande de conduction [5].

Les atomes pentavalents ou donneurs deviennent des ions positifs après le passage des électrons excédentaires dans la bande de conduction.

Ceci qui augmente considérablement la conductivité du matériau dopé. Les charges négatives (électrons) sont dits majoritaires, comme on peut le voir dans la figure suivante :

Atome (donneur) ionisé

Charge fixe positive

Electron libre

Charge mobile négative

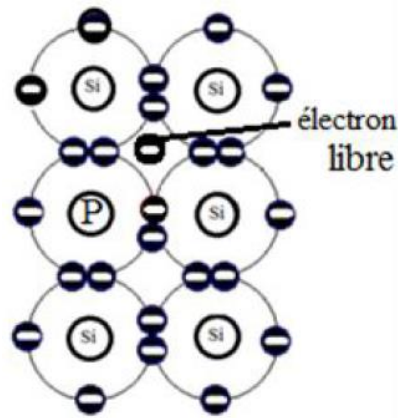


Fig. I. 4. Semi-conducteurs extrinsèques type N ^[5].

b. Semi-conducteurs extrinsèques dopés P

Dans ce cas on introduit des atomes trivalents tels que gallium Ga, l'indium In, le bore B, l'aluminium Al. Il manque, alors, à l'impureté un électron de valence pour assurer les 4 liaisons avec les atomes de silicium voisins.

Un faible apport d'énergie (0.05 eV) suffit pour qu'un électron d'un silicium voisin soit capté par l'impureté : il y a formation d'un trou peu lié et donc mobile.

Les atomes trivalents (accepteurs) deviennent des ions négatifs par capture d'un électron. Compte tenu des taux de dopage, ces trous sont beaucoup plus nombreux que les porteurs intrinsèques du cristal pur. La conduction extrinsèque de type P (positive) augmente et est assurée par des trous, les trous deviennent majoritaires. la figure ci-dessous explique clairement le phénomène.

Charge fixe positive

Electron libre

Charge mobile négative

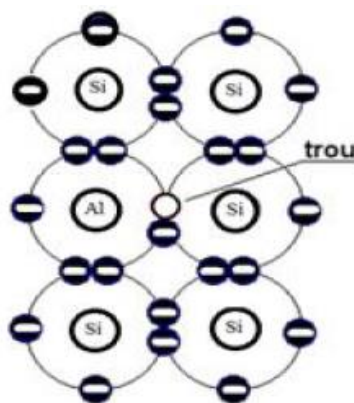


Fig. I. 5. Semi-conducteurs extrinsèques type P ^[5].

Un bilan général du point de vue structure de bande, distribution des charges des deux types des semi-conducteurs est illustrée à titre indicatif et à titre comparatif.

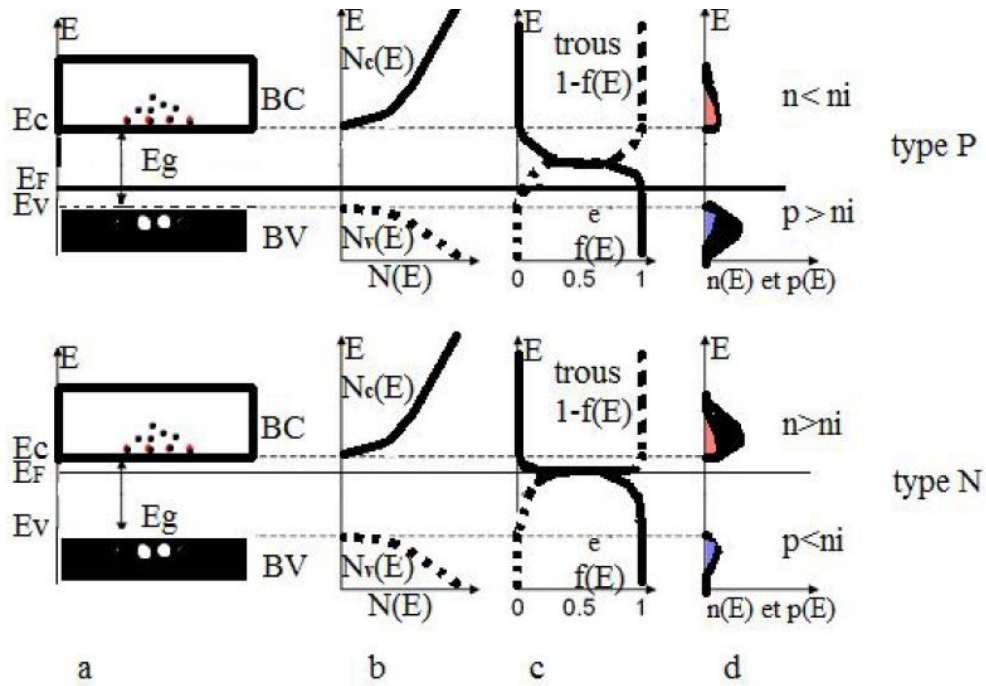


Fig. I. 6. Bilan électronique pour un semi-conducteur extrinsèque.

(a). Diagramme des bandes d'énergie (b). Densités d'états énergétiques (c). Distributions de Fermi-Dirac (d). Densités énergétiques de porteurs (les densités de porteurs n et p [5]).

Tous ces phénomènes de variation de conductivité trouvent leurs explications dans la théorie des bandes qu'on va expliciter ultérieurement.

I. 4. Propriétés optiques des semi-conducteurs

L'étude des propriétés optiques des semi-conducteurs se voit de deux angles différents :

- Soit qu'on veut traiter les propriétés caractéristiques de l'interaction matériau semi-conducteur rayonnement électromagnétique (l'absorption sélective donnant une couleur au matériau, la réflexion de la lumière, ainsi que l'émission) et l'utiliser comme moyen de mesure donnant certaines valeurs spécifiques telles que le gap énergétique (seuil d'absorption), distributions des niveaux d'impuretés etc.
- Soit qu'on veut utiliser les interactions électromagnétiques avec les semi-conducteurs en vue de développer des applications et des dispositifs optiques [6].

I. 4. 1. Notions de base optiques des semi-conducteurs

Le rayonnement électromagnétique est un transfert d'énergie. Il peut être décrit de manière corpusculaire comme la propagation de photons, ou de manière ondulatoire comme une onde électromagnétique. Il se manifeste sous la forme d'un champ électrique couplé à un champ magnétique [7].

La dualité onde-particule, un affrontement concurrent entre les théories, est un concept des fondements de la mécanique quantique, un principe selon lequel tous les objets à l'échelle

microscopique présentent simultanément des propriétés d'ondes et de particules. L'absence de représentation adéquate de la réalité des phénomènes oblige à adopter, selon le cas, un des deux modèles, onde ou particule.

La propagation de ce rayonnement donne lieu à de nombreux phénomènes observés tels que l'atténuation, l'absorption, la diffraction et la réfraction, le décalage vers le rouge, les interférences, les échos, les parasites électromagnétiques et les effets biologiques.

La décomposition du rayonnement électromagnétique en ses différentes composantes en termes de fréquence (ou période), d'énergie des photons ou encore de longueur d'onde associée, les quatre grandeurs ν (fréquence), T (période), E (énergie) et λ (longueur d'onde) donne ce qu'on appelle le spectre électromagnétique qui est considéré comme l'ensemble des fréquences possibles pour tous les rayonnements électromagnétiques.

Ces paramètres étant liés deux à deux par les relations suivantes :

$$E = h\nu = h/T \quad (\text{Désignant l'énergie transportée par le photon}) \quad (\text{I. 1})$$

$$c = \lambda\nu = \lambda/T \quad (\text{Désignant le déplacement dans le vide du photon}) \quad (\text{I. 2})$$

Donc :

$$E = hc/\lambda \quad (\text{I. 3})$$

Avec :

h : La constante de Planck (approx. $6,626069 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \approx 4,13567 \text{ feV/Hz}$).

c : La vitesse de la lumière (exactement $299\,792\,458 \text{ m/s}$).

La lumière visible fait partie du rayonnement électromagnétique mais ne constituant qu'une petite tranche du spectre électromagnétique comme on le voit sur la figure 8 du spectre complet donnée ci-dessous.

I. 4. 2. Interaction rayonnement-matière

Les effets d'un rayonnement sur un atome désignent l'ensemble des interactions rayonnement-matière. La figure ci-dessous montre les effets visuels de cette interaction.

On utilise les rayonnements pour analyser les atomes de manière indirecte en observant la manière dont ils perturbent un rayonnement incident, permettant ainsi de caractériser la structure de la matière (cristal) par les méthodes de diffraction, ou bien caractériser les énergies de liaisons de la matière par les méthodes spectrométriques qui donnent le spectre d'absorption et de réémission [8].

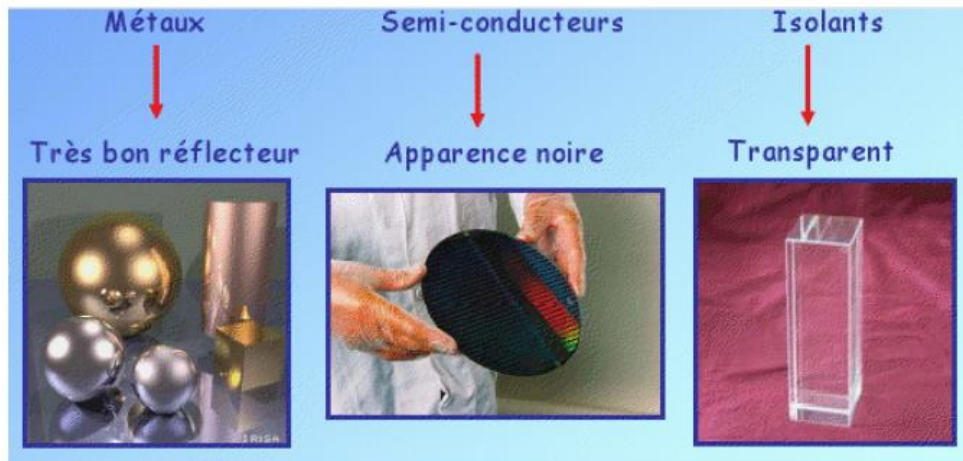


Fig. I. 7. Effets du rayonnement sur les différents matériaux [8].

Donc l'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer clairement les propriétés optiques d'un matériau. Le spectre du rayonnement électromagnétique est classé selon la longueur d'onde, comme le montre la figure ci-dessous.

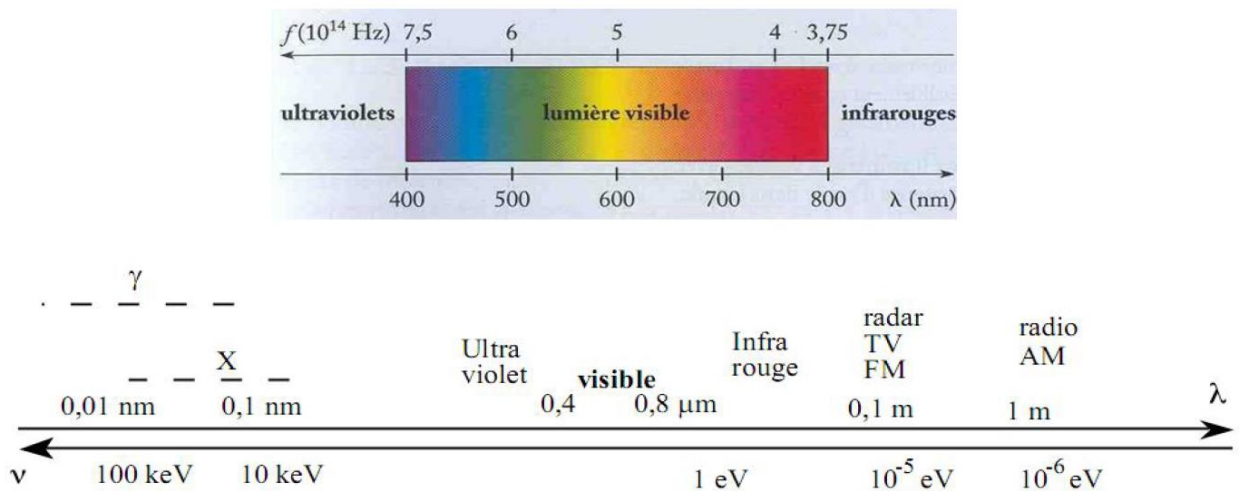


Fig. I. 8. Spectre des rayonnements électromagnétiques [8].

Cette diversité repose sur les propriétés optiques des semi-conducteurs c.à.d. leurs façons d'agir face à une excitation électromagnétique soit par absorption ou émission ou même réflexion une fraction spectrale du flux lumineux peut être absorbée par le matériau selon son coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$. Pour les semi-conducteurs, ce coefficient est caractérisé par une fenêtre de transparence limitée du côté des courtes longueurs d'onde par un seuil d'absorption.

Si ce seuil est dans l'infrarouge, le semi-conducteur absorbe la lumière visible et il est dit opaque. Par contre, si la longueur d'onde du seuil atteint le visible, le semi-conducteur est alors transparent en prenant une couleur allant du rouge au jaune si le seuil diminue [9].

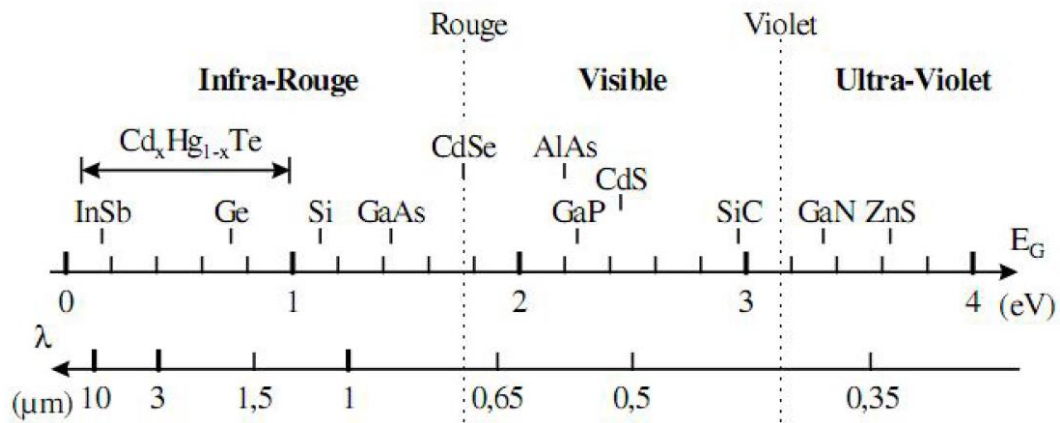


Fig. I. 9. Diagramme des longueurs d'ondes absorbées par certains semi-conducteurs [9].

Si le seuil est dans l'ultraviolet, le cristal est totalement transparent pour le visible et apparaît sans couleur propre comme dans le cas du verre ou du diamant. La figure ci-dessus montre cette diversité où les semi-conducteurs occupent diverses plages d'ondes allant de l'infrarouge à l'ultraviolet. Les atomes, dans la nature, présentent des transitions dont les énergies correspondent à des longueurs d'onde visible ce qui permet d'envisager leur utilisation pour les transmissions optiques.

I. 4. 3. Interaction rayonnement - semi-conducteur

Les semi-conducteurs sont caractérisés par leur bande interdite ou gap, des niveaux interdits pour les électrons séparant deux ensembles de niveaux permis par les électrons, la bande de conduction complètement vide à 0°K et la bande de valence pleine à 0°K [10]. La nature du gap joue un rôle fondamental dans l'interaction du semi-conducteur avec un rayonnement électromagnétique et par suite dans le fonctionnement des composants optoélectroniques.

I. 4. 3. 1. Absorption fondamentale

Lorsque le photon absorbé provoque un saut d'électron d'un état occupé de la bande de valence vers un état vide de la bande conduction, c'est-à-dire, si cette énergie est au moins égale à celle de la largeur de la bande interdite. On dit qu'il y a absorption, le phénomène est illustré sur la figure ci-dessous en spécifiant les différents cas possibles.

Les semi-conducteurs parfaits, intrinsèques et sans impuretés ou défauts sont transparents pour des radiations d'énergie inférieure à leurs gaps et ils absorbent quasiment toute la lumière sur une épaisseur d'environ un micromètre près du seuil ce qui définit la longueur d'onde de coupure λ_c . Les impuretés modifient le spectre d'absorption optique et augmentent la longueur d'onde de coupure [11]. La première cause d'émission de lumière dans les semi-conducteurs est l'émission spontanée de photons jouant un rôle important dans les dispositifs de génération de lumière (diodes électroluminescentes et lasers) [12].

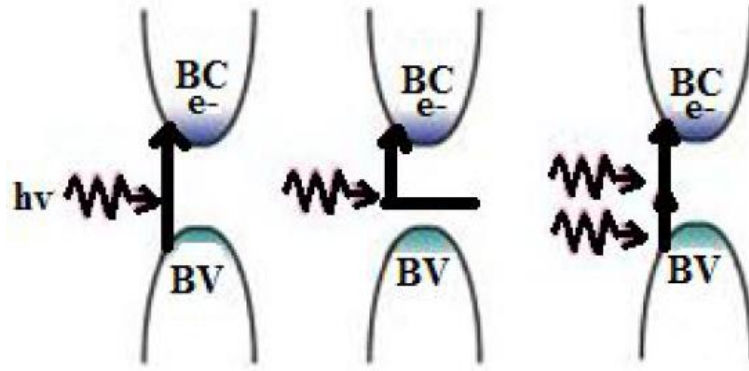


Fig. I. 10. Différents types d'absorption ^[11, 12].

I. 4. 3. 2. Émission spontanée

Lorsqu'un électron de la bande de conduction retombe spontanément sur un état vide de la bande de valence, il y'a émission spontanée. La photoluminescence intrinsèque se fait soit bande-à-bande correspondant à l'émission issue de la recombinaison d'un trou dans la bande de valence et d'un électron dans la bande de conduction. La photoluminescence intrinsèque peut se faire sur une impureté profonde. Quant à la photoluminescence extrinsèque se fait

- Soit entre les niveaux des impuretés ajoutées et les bandes du système.
- Soit elle se fait directement entre les niveaux des impuretés ajoutées, comme le montre la figure ci-dessous.

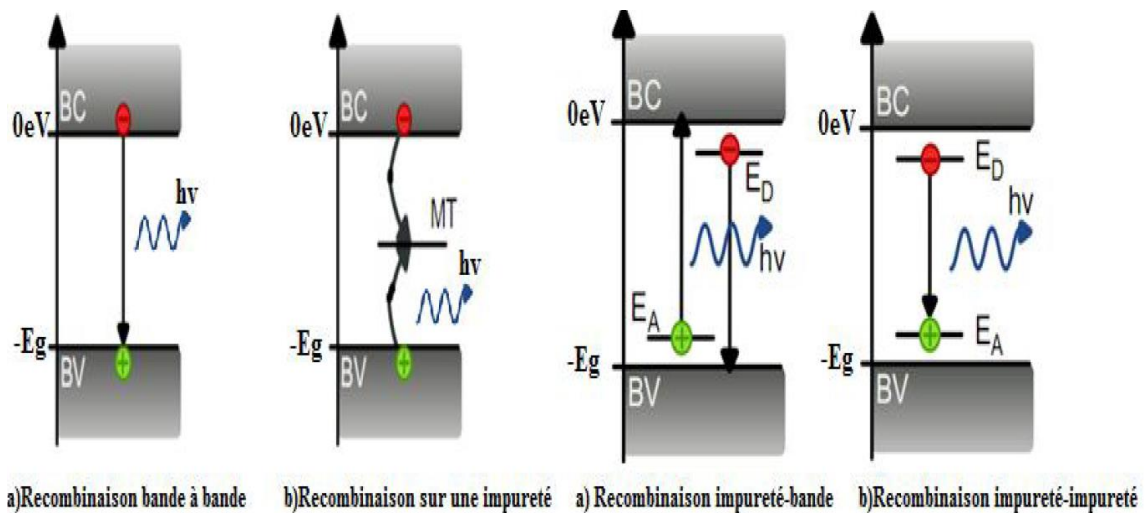


Fig. I. 11. Différents types d'émission spontanée ^[11, 12].

I. 4. 3. 3. Émission stimulée

Si le photon absorbé induit la transition d'un électron de la bande de conduction vers un état vide de bande de valence avec émission d'un photon, l'émission est dite stimulée. Le phénomène est illustré dans la figure ci-dessous.

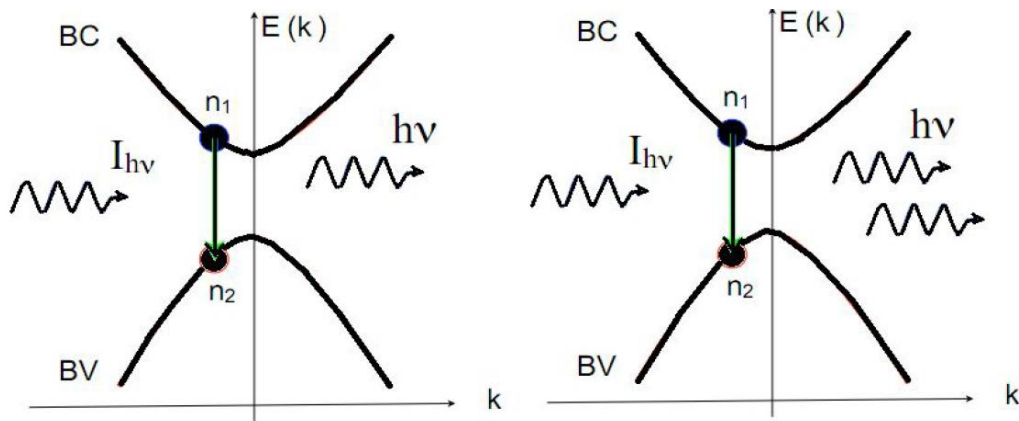


Fig. I. 12. Émission stimulée sans et avec amplification [13].

Pour générer de la lumière par émission stimulée il faut que celle-ci soit supérieure à l'absorption [13]. Il faut donc réaliser une inversion de population qui n'est pas facile à obtenir en pratique car elle correspond à une situation très éloignée de l'équilibre. Seule l'émission spontanée peut conduire à l'émission de lumière dans les systèmes peu excités tels que les diodes électroluminescentes.

A partir de l'émission, il est possible d'obtenir des informations sur les structures ou les états des systèmes physiques, à la fois par l'intensité lumineuse mais également par la longueur d'onde de l'émission.

En se basant sur ces propriétés, les matériaux semi-conducteurs interviennent dans les quatre types essentiels de composants optoélectroniques tels que les émetteurs, les détecteurs, les guides d'ondes et les modulateurs de rayonnements électromagnétiques.

Chaque matériau possédant un gap spécifique et ceci lui est associé une certaine longueur d'onde, donc une certaine fonction électronique.

La modulation du gap énergétique s'avère, donc, nécessaire pour réaliser n'importe quel matériau semi-conducteur pour un cahier de charge spécifique d'une application électronique, bien sûr avec certains compromis qui surgissent lors du passage de la simulation à la pratique.

I. 4. 4. Indice de réfraction

L'indice de réfraction n d'une substance est une de ses constantes physiques susceptible de la caractériser au même titre que sa densité ou son point de fusion ou d'ébullition. C'est l'une des notions importantes de l'optique. Cette grandeur caractérise la modification de la propagation des ondes lumineuses par leur interaction avec le milieu matériel dans lequel elles se propagent. Le processus est représenté dans la figure ci-dessous.

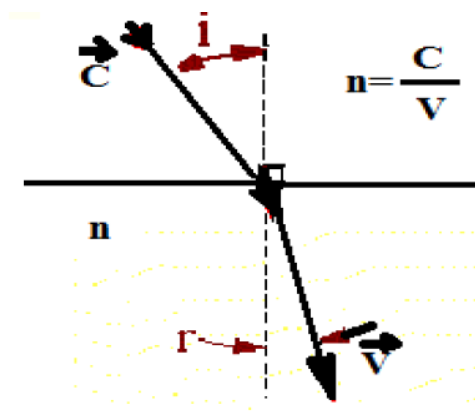


Fig. I. 13. Indice de réfraction d'un matériau [14].

L'indice de réfraction dépend du type de matériau utilisé qu'il soit monocristallin, polycristallin ou amorphe et du taux d'impuretés dans le matériau. En général, il est lié au gap énergétique du matériau, plus le gap est grand, plus l'indice est petit. En électromagnétisme, l'indice de réfraction se définit à partir de constant diélectrique, substance isolante capable d'emmagasiner de l'énergie électrostatique caractérisée par sa permittivité ou constante diélectrique pouvant prendre des valeurs complexes dans des milieux absorbants.

Connaitre l'indice de réfraction d'un matériau est très important pour la réalisation des dispositifs électroniques tels que les guides d'ondes, les cellules solaires etc. Plusieurs approches ont touchées cet indice qui est lié au gap énergétique fondamental du matériau.

Donc pouvoir choisir un indice pour une application quelconque revient à ajuster ce gap c.à.d. affiner la structure du matériau pour qu'il puisse répondre aux exigences de l'application.

I. 5. Propriétés diélectriques des semi-conducteurs

Un matériau est dit diélectrique si ses électrons ne peuvent pas, par définition, se déplacer sur des grandes distances (de façon macroscopique). Autrement dit, c'est un milieu ne pouvant pas conduire le courant électrique. De ce point de vue, on l'appelle parfois isolant électrique tels que le vide, le verre et de nombreux plastiques [15].

Malgré ce caractère d'impossibilité des milieux diélectriques de conduire le courant, ils présentent de nombreux critères électriques. La propriété la plus importante d'un diélectrique est la polarisation sous l'action d'un champ électrique externe. Comme le montre clairement la figure ci-dessous.

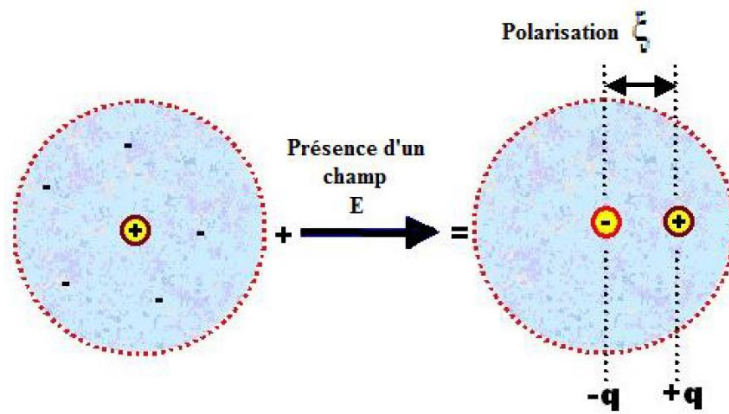


Fig. I. 14. Effet d'un champ électrique à l'échelle microscopique [15, 16].

En effet les atomes qui constituent le matériau peuvent se présenter sous forme de dipôles électrostatiques pouvant interagir avec un champ électrique. Cette interaction s'exprime sous forme d'une polarisation reliée à ce champ électrique, au niveau microscopique, par une polarisabilité, et au niveau macroscopique, par la susceptibilité électrique χ .

Les semi-conducteurs font partie des matériaux diélectriques et ils sont donc polarisables. Ils sont le siège d'un champ électrique interne s'ils sont soumis à un champ externe, caractérisé par un paramètre déterminant à l'échelle macroscopique qui est la constante diélectrique ϵ [16]. Les semi-conducteurs sont alors des matériaux polarisables pouvant conduire de l'électricité conjuguant ainsi les propriétés des conducteurs et des diélectriques.

I. 5. 1. Fonction diélectrique

Présentant un champ électrique, cette polarisation créée dans le milieu diélectrique intervient dans des phénomènes mettant en jeu des ondes électromagnétiques, comme la lumière [17]. Les équations de Maxwell permettent alors de montrer que la partie réelle de la susceptibilité électrique χ modifie la vitesse c d'une onde lumineuse qui se propage dans le matériau par rapport à la vitesse c_0 qu'elle aurait dans le vide selon la relation :

$$c_0 = c \sqrt{1 + \Re(\chi)} \quad (\text{I. 4})$$

Par analogie, cette relation est comparable à celle de l'indice de réfraction n d'un milieu ($c_0 - c_n$). Cela explique le phénomène de réfraction de la lumière. D'autre part, la partie imaginaire correspond à une absorption de la lumière par le matériau. Pour bien concrétiser le fonctionnement physique d'un diélectrique, on peut le schématiser comme une "boîte noire" ayant à l'entrée un signal sous la forme d'un champ électrique alternatif E et on observe la sortie comme indiqué dans la figure ci-dessous. L'entrée serait une tension simple alternance dans le cas du condensateur et serait une onde lumineuse dans le cas d'une lentille optique avec un indice de réfraction n .

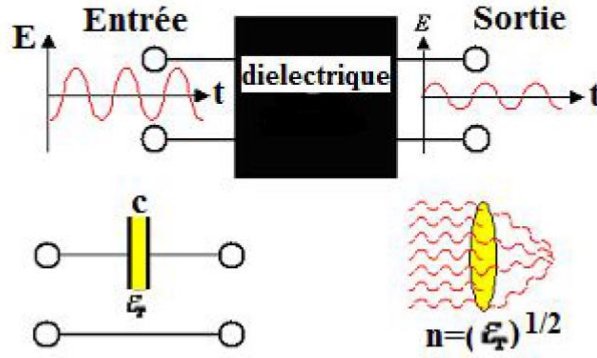


Fig. I. 15. Réponse d'un diélectrique à une excitation alternative ^[17].

Si l'entrée est une superposition de plusieurs, alors on l'écrit sous forme de décomposition de Fourier comme suit :

$$E_{in} = E_{in} \times e^{i\omega t} \quad (I. 5)$$

Le diélectrique suit linéairement et la sortie aura la même forme comme suit :

$$E_{out} = E_{out} \times e^{i(\omega t + \phi)} \quad (I. 6)$$

Qu'on peut l'écrire sous cette forme plus simple comme suit :

$$E_{out} = E_{in} \times f(\omega) \quad (I. 7)$$

Où : $f(\omega)$ est appelée la fonction diélectrique du matériau exprimant la relation entre son entrée et sa sortie, qu'on peut écrire comme suit **[18]**:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon'(\omega) + j \times \epsilon''(\omega) \quad (I. 8)$$

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_S - \epsilon_{\infty}}{1 + (\frac{\omega}{\omega_0})^2} \quad (I. 9)$$

$$\epsilon''(\omega) = (\frac{\omega}{\omega_0}) \frac{\epsilon_S - \epsilon_{\infty}}{1 + (\frac{\omega}{\omega_0})^2} \quad (I. 10)$$

Avec : les conditions aux limites comme suit :

$$\epsilon'(\omega = 0) = \epsilon_S \quad (I. 11)$$

$$\epsilon'(\omega = \infty) = \epsilon_{\infty} \quad (I. 12)$$

La variation de la fonction diélectrique en fonction de la fréquence est illustrée sur la figure ci-dessous.

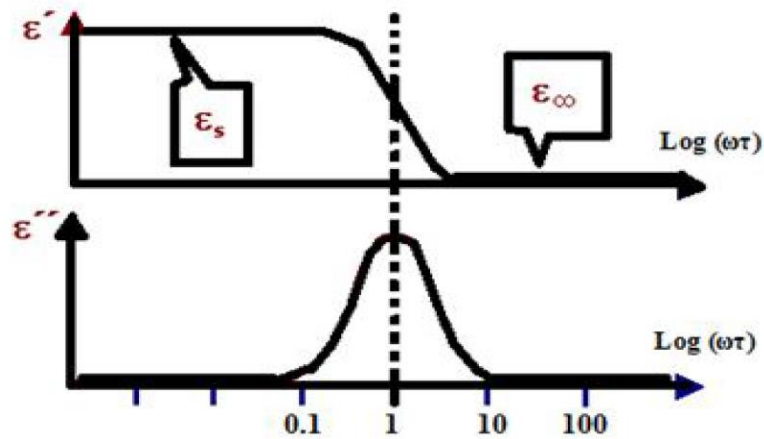


Fig. I. 16. Variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence ^[18].

I. 5. 2. Relation entre un diélectrique et l'indice de réfraction

En frappant un matériau diélectrique avec un rayon avec un certain angle, plusieurs phénomènes se produisent en se basant sur les principes de l'optique, et la réaction du matériau dépendra énormément de sa nature comme le montre la figure ci-dessous.

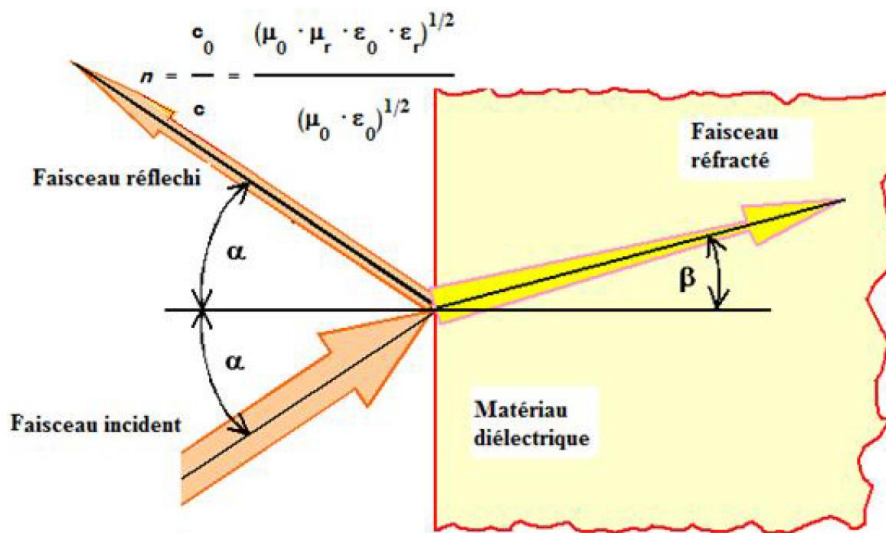


Fig. I. 17. Relation entre l'optique et le diélectrique ^[19].

Sachant que l'indice de réfraction n est proportionnel à la racine carrée de la constante diélectrique ϵ comme suit ^[19]:

$$n = \epsilon^{1/2} \quad (\text{I. 13})$$

Sachant aussi que cette fonction diélectrique est complexe, l'indice s'écrit alors comme suit :

$$n^* = n + jk \quad (\text{I. 14})$$

De la relation, on peut écrire ceci :

$$(n^*)^2 = (n + jk)^2 = \epsilon = \epsilon' + j\epsilon'' \quad (\text{I. 15})$$

D'après tout ce qu'on a vu, on peut dire qu'un diélectrique ne répond pas aux excitations de haute fréquence, et ceci doit être pris en compte lors du choix du matériau et de l'application à laquelle il est choisi.

I. 6. Propriétés structurales des semi-conducteurs

La formation d'un matériau est une structure complexe dans l'espace réciproque dont la première zone de Brillouin [20] qui est représentée ci-dessous. De cette complexité de structure découle une complexité de la structure de bandes d'énergie des semi-conducteurs comme illustré ci-dessous dans la même figure.

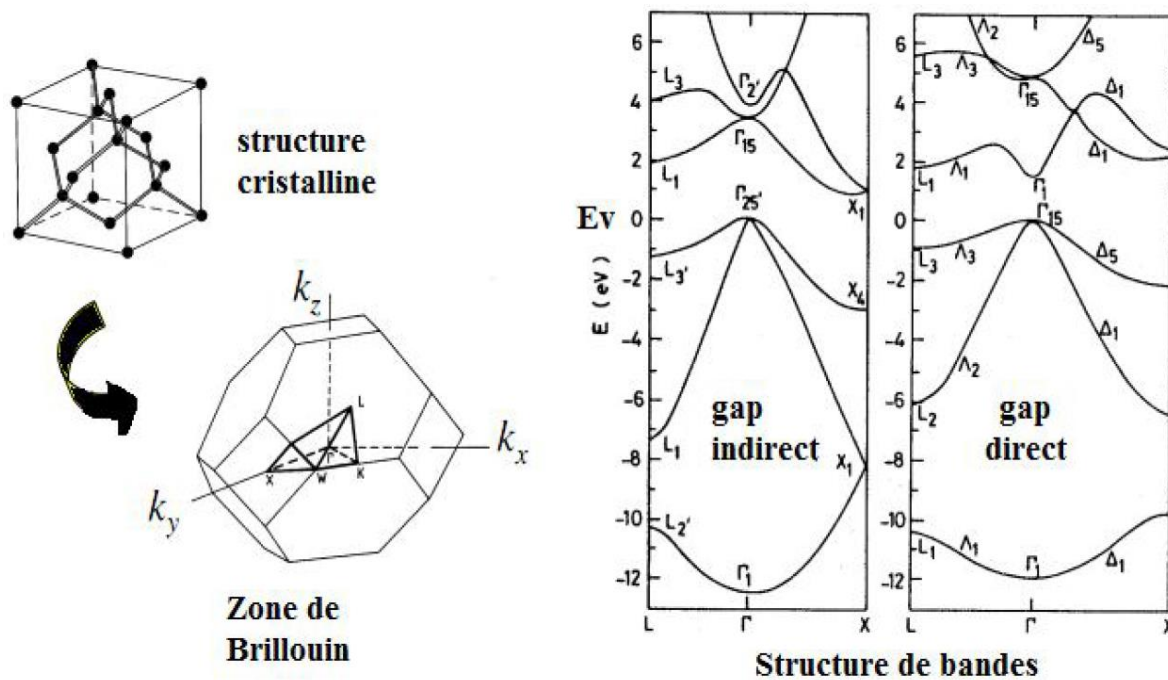


Fig. I. 18. Relation entre la structure cristalline et la structure de bandes des matériaux semi-conducteurs [20].

Les bandes peuvent avoir plusieurs extrema et peuvent être dégénérées à certains endroits de la zone de Brillouin. Et delà, on obtient les semi-conducteurs à un gap direct ou indirect.

I. 6 .1. Exemples de structure cristalline

I. 6 .1. 1. Sphalérite

Un grand nombre de solides se cristallisent dans une structure périodique. L'immense majorité des semi-conducteurs utilisés dans les applications électroniques (Si, Ge) ou optoélectroniques (composés III-V comme le GaAs ou GaP) sont basés sur la même structure cristallographique formant un cristal avec arrangement Zinc blende dite aussi sphalérite, comme le montre la figure ci-dessous. Les atomes du réseau sont à liaisons tétraédriques se décomposant en deux sous réseaux cubiques faces centrées décalés l'un par rapport l'autre par un quart de la diagonale

du cube d'une valeur de $(a/4, a/4, a/4)$, a étant le paramètre cristallin, c'est-à-dire la longueur de l'arête du cube.

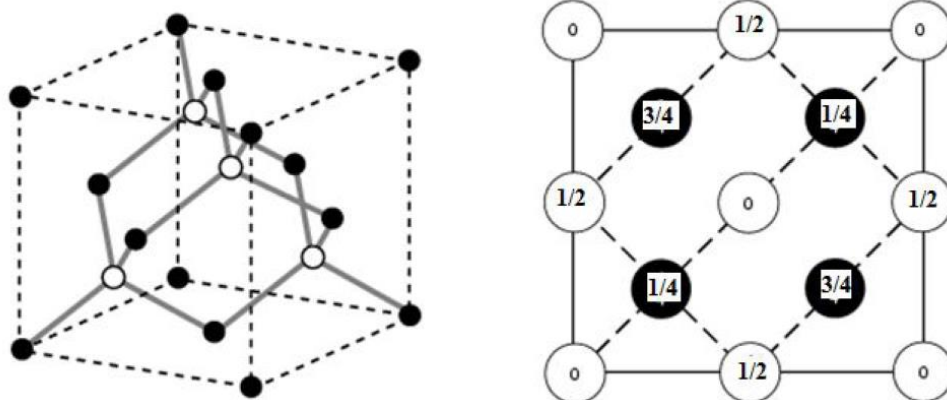


Fig. I. 19. Structure zinc blend des matériaux semi-conducteurs [21].

Certains composés semi-conducteurs II-VI (comme ZnSe) cristallisent en deux structures l'une cubique zinc blende, la plus stable et la plus utilisée, et l'autre hexagonale, dite aussi wurtzite. A partir du réseau cristallin, on définit le réseau réciproque, qui est le système de coordonnées [énergie - vecteur d'onde] dans lequel on représente les variations des fréquences de vibrations du réseau cristallin ou de l'énergie des états électroniques en fonction du vecteur d'onde k caractérisant la propagation de l'onde considérée (de nature vibrationnelle ou électronique). Le réseau réciproque associé à la structure de type zinc-blende est cubique centré. Sa maille élémentaire correspond à la première zone dite de Brillouin. Elle présente un centre de symétrie Γ à l'origine ($k=0$), et un certain nombre d'axes de symétries, trois axes équivalents $\langle 100 \rangle$ coupant le bord de la zone de Brillouin aux points X, et quatre axes équivalents $\langle 111 \rangle$ avec les points correspondants L.

Les alliages cristallisant dans la structure Zinc-blende sont des cristaux simples manquant d'un centre de symétrie. Cette structure présente un taux de compacité d'ordre 0.35 (taux de remplissage). Elle est donc considérée comme étant une structure ouverte, d'où la possibilité d'insérer autres atomes légers [21]. Donc il devient possible d'avoir des alliages de tout type aux propriétés différentes généralement mieux que celles de ses constituants. D'après la théorie des alliages, le paramètre du réseau, un paramètre très important lors de la croissance des matériaux semi-conducteurs, est ajustable, donc, on peut jouer sur la structure.

I. 6 .1. 2. Pérovskite

La formule chimique générale pour des composés de structure pérovskite est $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$ (formule générale) ou bien ABX_3 , où A et B sont deux cations de rayons ioniques très différents (les atomes A sont plus grands que les atomes B comme le montre la figure 20) et X

un anion (généralement O^{2-} , S^{2-} ou un halogène : F^- , Cl^- , I^-). L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$, depuis plus de quatre décennies, résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. De ce fait cette modifications des éléments entraîne un changement des propriétés du matériau laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés physiques (demi-métallicité, semi-conductivité, conductivité ioniques, métallicité et supraconductivité) en fonction de la nature chimique et électronique des deux atomes (A et B). La structure pérovskite est constituée d'un enchainement tridimensionnel d'octaèdres BX_6 connectés par les sommets tandis que le cation A est entouré de 12 atomes X. Par extension, on désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$ avec :

- A, un cation de grand rayon ionique, il appartient généralement à la série des terres rare ou des alcalino-terreux (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K,) avec douze anions d'oxygène comme proches voisins (coordinance égal à 12).
- B, un cation de rayon ionique plus faible, il est généralement un métal de transition ou un métal noble (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...), de valence plus grande entourée par six anions d'oxygène comme proches voisins (coordinance 6).
- X est l'ion d'oxygène ou halogène, possédant dans cette structure six proches voisins (4 cations du type A et 2 du type B).

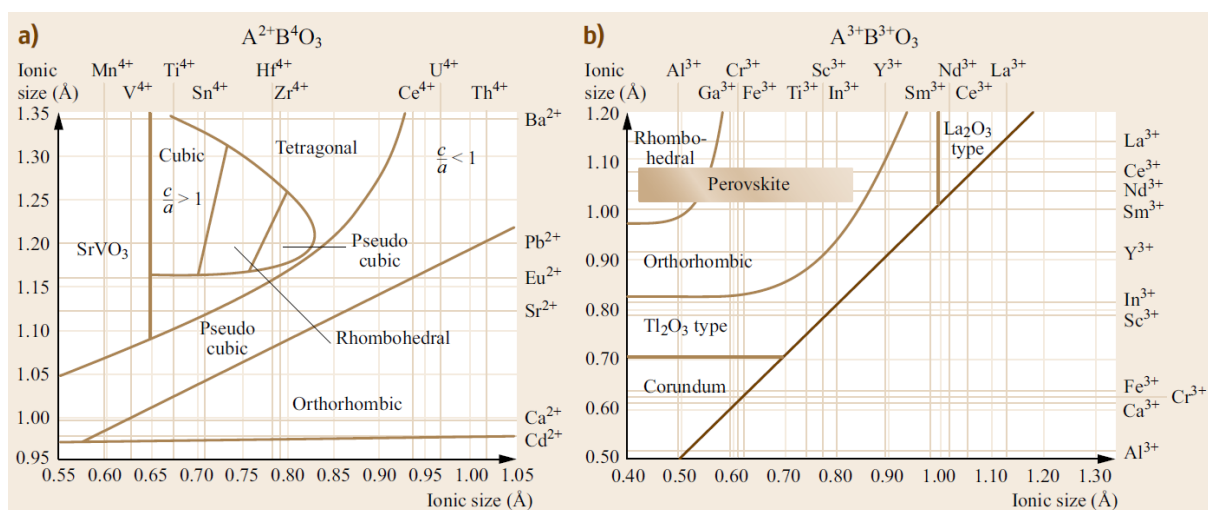


Fig. I. 20. Effet de la taille ionique des cations A et B sur les distorsions observées de la structure de la pérovskite ; **(a)** cas $A^{2+} B^{4+} O_3$ et **(b)** cas $A^{3+} B^{3+} O_3$ [22].

	IA																										0						
1	H	IIA																									He						
		A-site cation																															
2	Li	Be	B-site cation																														
																		IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB											
3	Na	Mg	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII			IB	IIIB	Al	Si	P	S	Cl	Ar															
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr															
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe															
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn															
7	Fr	Ra	Ac																														
				Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																
				Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																

Fig. I. 21. Éléments chimiques pouvant occuper des sites cationiques dans la structure de la pérovskite [22].

I. 6. 2. Paramètre du réseau

Les chercheurs explorent continuellement de nouvelles techniques afin de répondre à la demande sans cesse croissante de nouveaux produits. Ce développement exige la maîtrise des matériaux utilisés dans la conception des composants. La plupart de ces matériaux sont obtenus par alliage sur des substrats standard. Ils pourraient à priori couvrir une large gamme de compositions et donc d'applications comme le montre la figure ci-dessous.

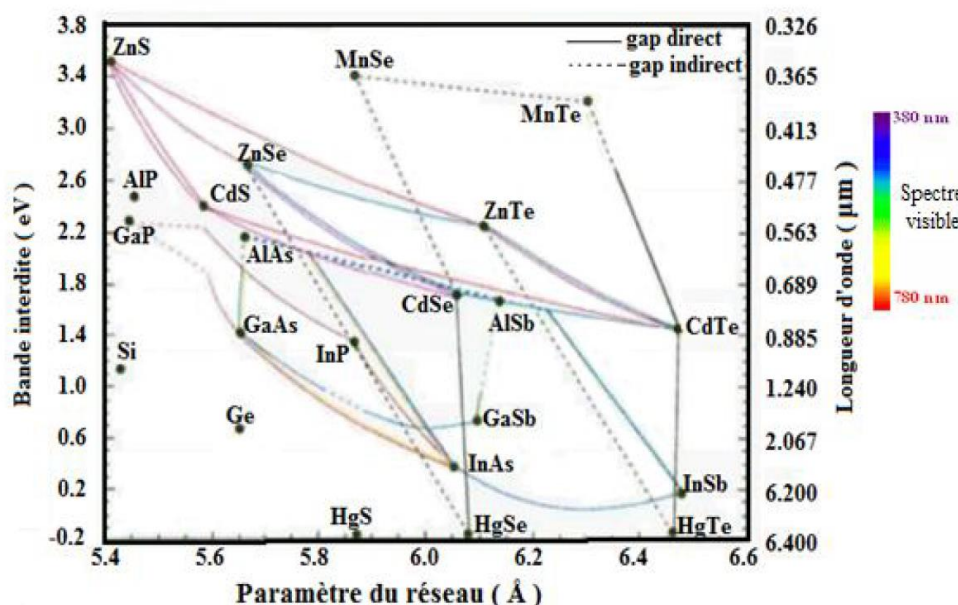


Fig. I. 22. Longueur d'onde, Gap énergétique et Paramètre du réseau des matériaux semi-conducteurs les plus communs [21].

La majorité des matériaux semi-conducteurs utilisés dans l'électronique cristallisent dans le system cubique, alors le réseau est alors entièrement défini par une seule grandeur dite a qui est la constante du réseau ou le paramètre de maille cristalline. Le paramètre de maille d'une structure dépend de la nature des éléments chimiques mis en jeu. Une maille cristalline est d'autant plus grande que le numéro atomique des éléments la constituant est grand [22].

Dans la structure cristalline, il existe des axes où l'on ne rencontre aucune liaison, permettant alors l'implantation de dopants favorisant le contrôle de certaines propriétés du matériau sans le modifier pour autant. Ainsi dans le cas d'une structure donnée, l'incorporation d'indium, par exemple, dans la maille cristalline augmente le paramètre de maille. Le choix des matériaux pour une application donnée doit nécessairement mener à des compromis. Pour les applications industrielles les critères économiques s'ajoutent en plus des considérations techniques. Opter pour une application électronique veut dire, par exemple, choisir une longueur d'onde de fonctionnement. Le critère de choix d'un composé semi-conducteur est basé sur la possibilité qu'il possède d'incorporer d'autres éléments en fonction du rapport entre le paramètre du réseau et les dimensions des atomes qui le constituent, et ainsi pouvoir étendre sa gamme de longueurs d'onde sur un domaine plus large en fonction, bien sûr, des atomes incorporés et du taux d'incorporation.

La possibilité de réaliser des alliages ternaires, quaternaires ou quasi binaires ouvre la possibilité de réaliser des matériaux dont la largeur de bande interdite, et donc les propriétés optiques, varient dans une très large gamme de longueurs d'onde. Le paramètre de réseau, lui aussi, est fonction de la composition offrant plus de flexibilité dans le choix de tel ou tel matériau semi-conducteur pour une application donnée selon le domaine d'utilisation. Le choix du paramètre de maille de l'alliage en fonction de la composition x bien sûr et en restant toujours dans l'intervalle des valeurs des paramètres des composés parents. Comme le montre la figure ci-dessous.

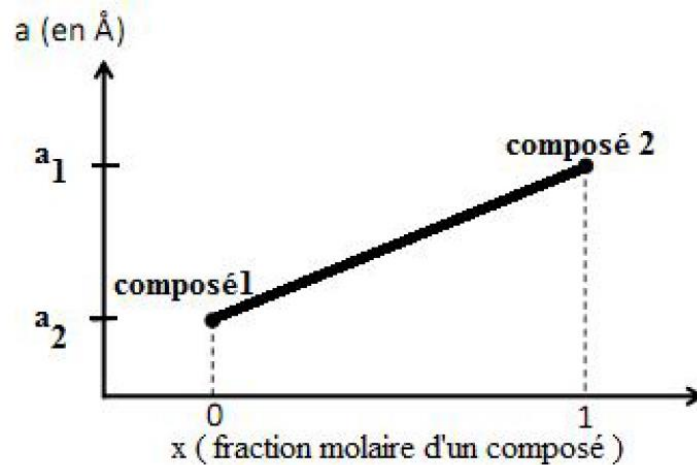


Fig. I. 23. Ajustement du paramètre de maille en fonction de la composition x [23].

En choisissant un alliage donné avec un paramètre de maille a , on peut avoir une idée sur le gap associé et ainsi la longueur d'onde absorbée ou émise.

I. 7. Quelques applications des semi-conducteurs

L'avènement de l'ère du semi-conducteur a révolutionné le développement technologique, ils sont utilisés dans un large éventail d'appareillages. Le rythme vertigineux des percées technologiques survenues dans le domaine des semi-conducteurs a donné lieu à des systèmes électroniques de plus en plus complexes [23].

Comprendre les concepts de base des semi-conducteurs et leurs comportements microscopiques et l'utiliser à l'échelle macroscopique pour donner naissance à des dispositifs électroniques avec des performances compétitives. Selon la propriété utilisée, on va exposer quelques dispositifs déjà conçus.

I. 7. 1. Applications en électronique

Utiliser la propriété majeure des semi-conducteurs qui est le contrôle de la conductivité pour réaliser soit des diodes, en tant qu'interrupteurs, régulateurs, soit des transistors, en tant qu'amplificateurs, switches, suiveurs, ou soit des varistances en tant que résistance réglable [24].

I. 7. 2. Applications optoélectroniques

Les matériaux semi-conducteurs interviennent dans la construction de détecteurs de rayonnement lumineux et de sources de radiation spontanée ou stimulée, la figure ci-dessous montre les trois phénomènes ainsi que leurs domaines d'applications [25].

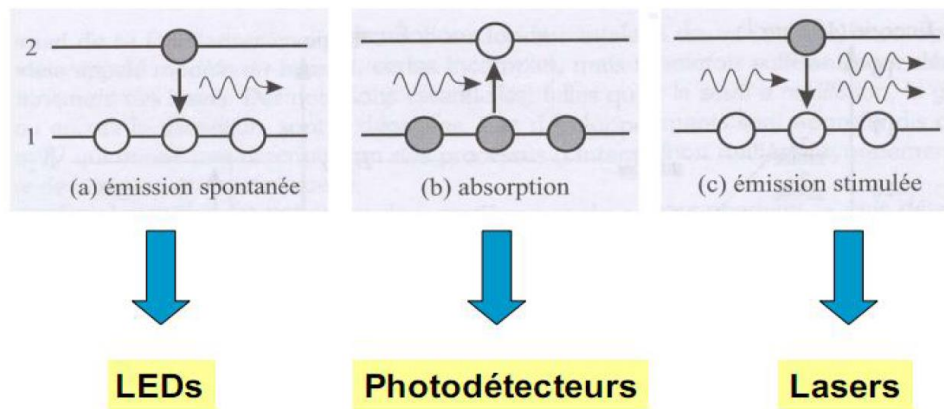


Fig. I. 24. Propriétés optiques des semi-conducteurs et leurs applications [25].

Dans ces applications, on exploite la réaction des semi-conducteurs à une excitation lumineuse. Les électrons du matériau sont mis en jeu soit par perte soit par gain de photon. Dans ce cas-là, on peut citer plusieurs dispositifs selon le phénomène utilisé dans le matériau.

I. 7. 2. 1. Détecteurs de radiation électromagnétique

Le principe de base repose sur la création d'une paire électron-trou en illuminant un matériau semi-conducteur utilisé selon son gap c.-à-d. selon la longueur d'onde du rayonnement à détecter comme le montre le schéma ci-dessous.

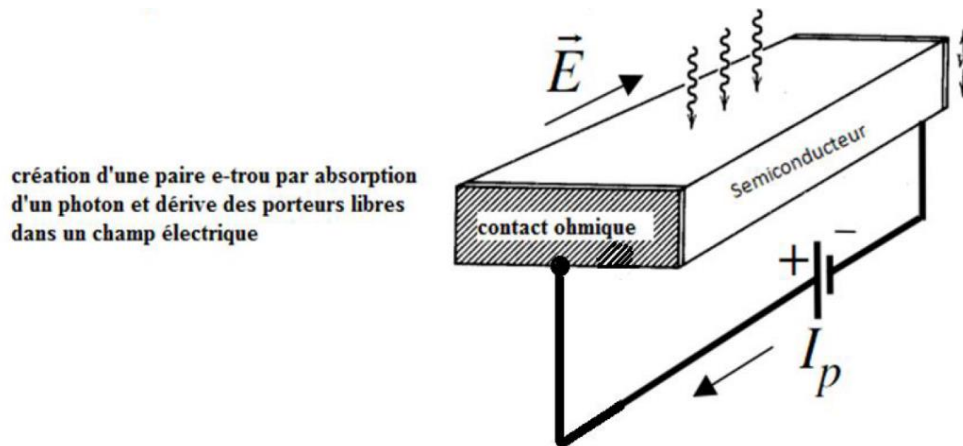


Fig. I. 25. Principe de la photoconduction dans les semi-conducteurs [26].

On peut citer plusieurs dispositifs mettant à profit ce phénomène tels que les détecteurs UV, détecteurs photovoltaïques et bien sûr, il y en a plusieurs qu'on ne peut énumérer dans ce contexte [26].

a. Détecteurs d'ultraviolet

Les rayons Ultraviolet ont une grande longueur d'onde d'une valeur de 280nm, sont produits par le soleil en grandes quantités. La couche d'ozone en absorbe une grande partie, le reste pénètre l'atmosphère [27]. Les détecteurs de rayonnement UV sont capables de déceler des rayonnements entre 265 nm et 280 nm, la plage des UV présentant le moins de parasites.

Ces détecteurs trouvent leurs applications dans les deux secteurs, le militaire et le civile. On peut les utiliser soit comme :

- Dosimètre personnel dans les milieux riches en UV ;
- Détecteurs d'incendies ;
- Identification ou guidage des missiles par leurs traces.

Les photo-détecteurs disponibles actuellement sont à la base de matériaux ayant des gaps couvrant les UV en terme de longueurs d'ondes, par exemple, un film mince de diamant dont le gap E_g est de 5,4 eV , l'équivalent d'une longueur d'onde de 230nm , ou d'un film de SiC dont le gap E_g est de 2,9 eV , l'équivalent d'une longueur d'onde de 430nm ; néanmoins l'usage d'un filtrage est nécessaire car ces dispositifs ne possèdent pas une sélectivité précise des UV. Les nitrures d'éléments de la colonne III présente un fort intérêt pour la détection optique grâce à leurs gaps énergétiques variant entre 1,9 eV (650nm) et 6,2 eV (200nm). En utilisant les alliages, une combinaison des éléments III-V a donné naissance à de bons détecteurs et surtout qu'ils sont stables dans des environnements physiques et chimiques à risque.

b. Détecteurs photovoltaïques

Les détecteurs photovoltaïques occupent une place privilégiée dans la conversion de l'énergie lumineuse en une énergie électrique [29]. Ces détecteurs exploitent les caractéristiques de la jonction PN. Les paires électron-trou créées par absorption de photons sont séparés par le champ électrique existant dans la jonction donnant lieu à une certaine différence de potentielle DDP aux bornes du semi-conducteur utilisé. Cette DDP est proportionnelle au flux des photons absorbés. Une fois le circuit est fermé, un courant I s'établit, comme le montre la figure ci-dessus.

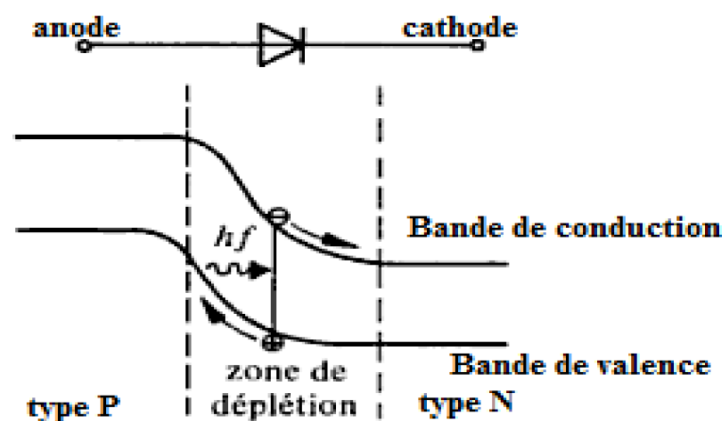


Fig. I. 26. Absorption d'un photon dans la zone de déplétion d'une jonction PN [28].

I. 7. 2. 2. Émetteurs de radiation électromagnétique

Plus de 70 ans, l'émission d'une radiation électromagnétique par un semi-conducteur, selon l'excitation utilisée, fût constatée et dont l'explication a été donnée et comprise plus tard en se basant sur la théorie des semi-conducteurs [30].

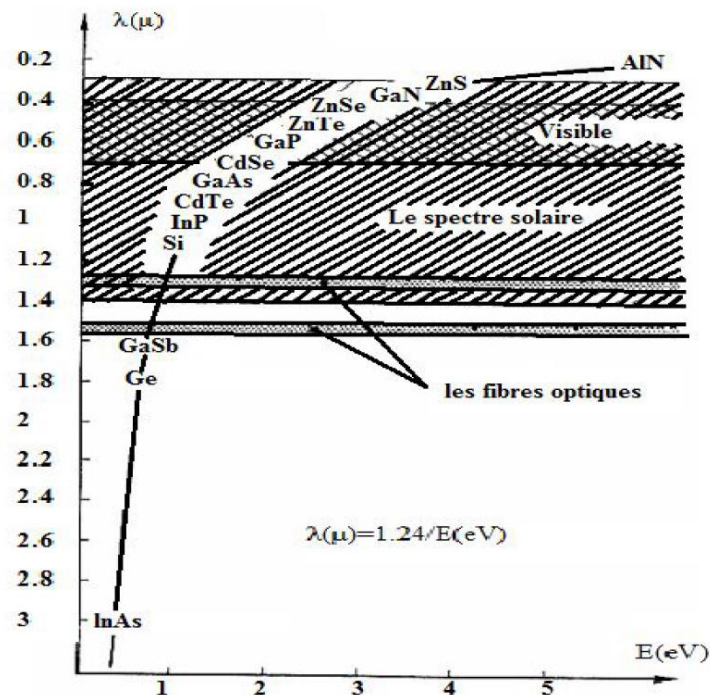


Fig. I. 27. Variation de la longueur d'onde en fonction du gap [30].

Sous certaines conditions, la recombinaison de porteurs de charge provoque l'émission d'une radiation lumineuse. Afin d'obtenir une émission en quantité suffisante, le matériau de base dans lequel est formée la jonction, est dopé jusqu'à la dégénérescence. La longueur d'onde du rayonnement émis est déterminée par la largeur de la bande interdite et dépend donc du matériau utilisé. Toutes les valeurs du spectre lumineux peuvent être atteintes avec les matériaux actuels. La figure ci-dessus donne la variation des longueurs d'ondes des émissions de certains semi-conducteurs les plus utilisés en fonction de l'énergie. L'utilisation de ce phénomène a été exploité dans plusieurs applications, tels que l'éclairage, l'affichage, signalisation avec des conditions d'utilisations simples, un meilleur rendement et des performances remarquables relativement, bien sûr, aux autres composants utilisés dans le même domaine vis-à-vis du rapport entre l'énergie dissipée et l'énergie lumineuse émise.

I. 7. 2. 3. Diodes électroluminescentes

Le choix d'un matériau semi-conducteur pour une diode électroluminescente (DEL) dépend de la longueur d'onde d'émission désirée qui est en relation directe avec la valeur du gap du matériau et de sa nature pour avoir un rendement élevé. Une diode électroluminescente,

généralement appelées les DEL ou LED (de l'anglais *light-emitting diode*), est l'un des composants optoélectroniques les plus connus, capable d'émettre de la lumière une fois mise en circuit [31]. Étant une diode, les LED sont unidirectionnelles ne laisse passer le courant électrique que dans un seul sens comme le montre la figure ci-dessous, de plus elle produit un rayonnement monochromatique ou polychromatique en convertissant l'énergie électrique.

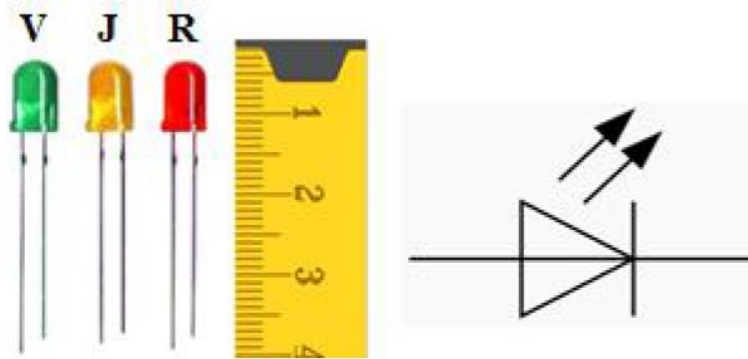


Fig. I. 28. Diodes électroluminescentes et leurs symboles électroniques [31].

Les LED sont utilisées dans le domaine des communications courtes distances (Infra Rouge sur fibres optiques), l'éclairage général, aussi dans la construction des écrans de télévision plats et comme source d'illumination principale dans les écrans de télévision à LED comme le montre la figure ci-dessous.

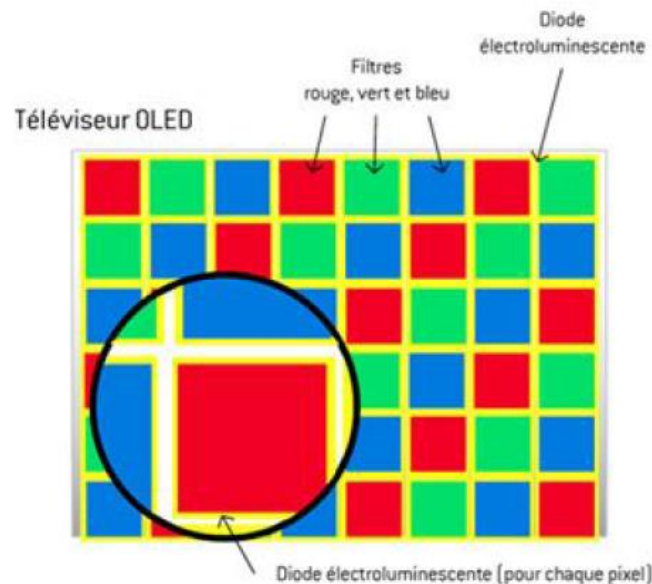


Fig. I. 29. Utilisation des OLEDs dans la construction des écrans [31].

I. 7. 2. 4. Lasers

Pour réaliser des composants optoélectroniques efficaces, il faut favoriser certains phénomènes par rapport aux autres, par exemple, favoriser les recombinaisons radiatives, pour avoir soit absorption ou émission spontanées. En utilisant le phénomène de l'émission en le stimulant, on

a pu créer ce qu'on appelle les lasers qui sont d'une très large utilisation et dans tous les domaines [32]. La diode Laser, encore appelée Laser à semi-conducteurs, Laser à injection, Laser à jonction, Laser à hétérojonctions, Laser à puits quantiques ou même Laser à diode dit LD est une diode à semi-conducteur, précisément une diode électroluminescente, conçue et utilisée de façon à exploiter l'effet laser. L'émission stimulée ou un photon incident induit la recombinaison radiative d'une paire électron-trou. Le photon émis possède la même phase et la même direction que le photon incident. C'est le mécanisme découvert par Einstein en 1917 par lequel le rayonnement peut être amplifié et qui est exploité dans tout type de laser.

Les diodes Laser sont très utilisées comme convertisseurs de signaux du domaine électronique dans le traitement et stockage des informations et au domaine optique (ou photonique) dans leur transmission. La modulation de la porteuse optique par les signaux électriques se fait directement par le courant injecté. Cette modulation directe est différente de la modulation externe qui s'effectue dans un composant modulateur spécifique. Leur intérêt dans ces domaines réside dans cette technique utilisée qui est plus économique en coût de composants comme de puissance et de commande. En s'appuyant sur de nouveaux concepts, il est possible de contourner certaines limitations des sources d'émissions. Par exemple, l'absence de sources dans la région spectrale 3-5 μm du moyen infrarouge qui est très intéressante du point de vue des applications constituant une fenêtre de transparence de l'atmosphère pour les transmissions optiques, ne tient qu'à des limitations fondamentales [33].

I. 8. Conclusion

Pour comprendre le fonctionnement des composants électroniques réalisés à l'aide des matériaux ou alliages semi-conducteurs, il nous faut connaître la théorie des atomes. Ainsi les propriétés d'un matériau sont fonction des populations électroniques des différentes bandes permises. La conduction électrique résulte du déplacement des électrons à l'intérieur de chaque bande. Les semi-conducteurs se comportent en fonction de la population d'électrons et de trous dans chacune des bandes de conduction et de valence.

Et de ce fait, les semi-conducteurs se distinguent des autres solides par leurs propriétés très différentes, l'intérêt vient du fait que l'on sait très bien contrôler ces propriétés par une excitation externe contrôlable par l'utilisateur (dopage, champ électrique, onde électromagnétique etc. ...).

L'avènement des alliages semi-conducteurs, le contrôle des propriétés est plus vaste du fait que l'on peut ajuster ces propriétés en fonction des paramètres stœchiométriques ouvrant ainsi un large domaine d'applications microélectroniques et optoélectroniques. L'optoélectronique des semi-conducteurs repose sur les phénomènes quantiques élémentaires d'absorption et

d'émission de photons. Ils sont associés à des transitions électroniques entre les états de la bande de valence, de conduction et d'impuretés. Les transitions directes ont une grande probabilité de réalisation, par contre les transitions indirectes sont bien moins probables. Les matériaux semi-conducteurs présentent un riche éventail de propriétés optiques mises en valeurs dans de nombreuses applications pratiquent telles que les détecteurs de rayonnement lumineux et de sources de radiation spontanée ou stimulée comme les photoconducteurs, les photocathodes, les photodiodes, photovoltaïques, quant au domaine d'émission, on peut citer les diodes électroluminescentes, les lasers à injection, l'affichage, les télécommunications, etc.

La réalisation de dispositifs adaptés aux exigences repose sur les atouts des domaines étendus de la variation de la composition chimique. L'avenir des matériaux semi-conducteurs se voit très prometteur et on est dans l'axe de la fabrication de petits dispositifs plus puissants et plus rentables, vers une technologie plus rapide, plus efficace et en plus moins chère, c'est la nanotechnologie de l'avenir.

CHAPITRE 2

CADRE THÉORIQUE DE L'ÉTUDE

II. 1. Introduction

En physique de la matière condensée, la dynamique des atomes du réseau est définie par une onde. Les propriétés de longueur d'onde de cette vibration sont quantifiées par des quasi particules nommés les phonons. Lorsqu'un mode de vibration du cristal de fréquence ν cède ou gagne de l'énergie, il ne peut le faire que par paquets d'énergie $h\nu$, h étant la constante de Planck. Ce paquet d'énergie est quantifié. Le cristal est alors réputé échanger des phonons lorsqu'il perd ou gagne de l'énergie. Dans la mécanique classique, toutes vibrations du réseau peuvent être décomposé, comme une superposition de modes normaux vibrationnels non localisés. Dans un solide il y a deux types de vibrations, les modes acoustiques et optiques. Les modes acoustiques sont ceux qui correspondent aux ondes sonores dans le réseau.

Le progrès récent dans la description quantique d'un système moléculaire ou cristallin est basé sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de cette équation ("équation à plusieurs corps") qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce "problème à plusieurs corps" en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger [36]. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile. Parmi les arrangements qui fournissent des informations utiles sur des systèmes continus, c'est le formalisme de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), que nous allons le décrire dans cette section. Les méthodes *ab initio* qui reposent sur la DFT permettent de modéliser les matériaux de manière fiable et quantitative et de traiter des systèmes de taille importante. Elles autorisent de ce fait la comparaison avec les résultats expérimentaux.

Dans ce chapitre, nous traiterons de théorie de la dynamique du réseau et les phonons. Nous commencerons par étudier la dynamique dans un réseau avec deux atomes par maille. La physique classique suffira à mettre en évidence les modes de vibration, nous verrons qu'il ne s'agit en fait que d'un problème de ressorts couplés. Par la suite nous verrons les caractéristiques des modes de vibrations des atomes. Il sera très important de comprendre les modes de vibration pour ensuite faire le lien avec les vibrations des atomes du réseau et la structure. Nous exposerons par la suite les bases sur lesquels repose la DFT, en discutant les différents niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger.

II. 2. Théorie de la dynamique du réseau et les phonons

II. 2. 1. Dynamique de réseau

En physique de la matière condensée, la dynamique des atomes du réseau est définie par une onde. Les propriétés de longueur d'onde de cette vibration sont quantifiées par des quasi-particules nommés les phonons. Le terme de phonon fut introduit par J. Frenkel dans son ouvrage « Wave mechanics » en 1936. Lorsqu'un mode de vibration du cristal de fréquence ν cède ou gagne de l'énergie, il ne peut le faire que par paquets d'énergie $h\nu$, h étant la constante de Planck. Ce paquet d'énergie est quantifié. Le cristal est alors réputé échanger des phonons lorsqu'il perd ou gagne de l'énergie. Dans la mécanique classique, toutes vibrations du réseau peuvent être décomposé, comme une superposition de modes normaux vibrationnels non localisés. Les modes normaux sont peuplés par une quantité de phonons en fonction de l'énergie et du moment de transfert de l'onde. Les phonons obéissent à la fonction de distribution de Bose. Cette fonction implique une distribution sur une échelle d'énergie suivant $E_p/K_B \times T$. Ici E , $E_p = \hbar\omega$ est l'énergie du phonon. Dans un solide il y a deux types de vibrations, les modes acoustiques et optiques. Les modes acoustiques sont ceux qui correspondent aux ondes sonores dans le réseau. Ces modes ont des fréquences faibles, donc ils ont de grande longueur d'onde et ils sont référencés à la symétrie du cristal. Les modes optiques sont présents dans les solides qui comportent plusieurs atomes par maille unitaire. Ils sont appelés optiques car ils peuvent être engendrés par le champ électrique d'une onde lumineuse, dans le domaine de l'infrarouge. Nous pouvons facilement les observer dans les cristaux ioniques. Car ils correspondent à des modes de vibration pour lesquels les ions positifs et négatifs situés sur des sites cristallographiques adjacents du réseau. Ils se rapprochent et s'éloignent les uns des autres en créant un moment dipolaire électrique oscillant avec le temps. Dans le cas d'un système 3D, les vibrations peuvent également être du type longitudinal (L) ou transversal (T) au vecteur d'onde associé à la direction de propagation des phonons.

II. 2. 2. Notion de phonon

Dans un cristal, la position des atomes est répartie selon une structure périodique de motifs élémentaire. Du fait de l'agitation thermique, ces atomes possédant une énergie cinétique non nulle et vibrant autour de leur position d'équilibre. Le cristal est régi par l'Hamiltonien :

$$H = \sum \frac{P(R^2)}{2M} + U \quad (\text{II. 1})$$

Ou $P(R)$ est la quantité de mouvement de l'atome dont la position d'équilibre est R , M la masse atomique ; et U l'énergie potentielle totale du cristal. A température nulle, le minimum des

potentiels d'interactions qui lient les atomes entre eux définit la position d'équilibre. Du fait du déplacement des atomes de leur position d'équilibre, nous aurons un terme d'énergie potentielle qui s'ajoutera au minimum du potentiel pris dans le cas statique d'atomes immobiles. En considérant des déplacements petits des atomes devant la distance interatomique, l'approximation harmonique permet d'extraire des résultats quantitatifs précis sur les vibrations du réseau. Nous commençons notre étude théorique par le cas simple 1D, qui se généralise à 3D.

II. 2. 2. 1. Réseau unidimensionnel

Dans le cas d'une chaîne 1D de N atomes de masse M espacé périodiquement d'une longueur a en considérant de petits déplacements des atomes par rapport à leur position d'équilibre $u(na)$; et en modélisant le couplage entre voisins par des ressorts de raideur K.

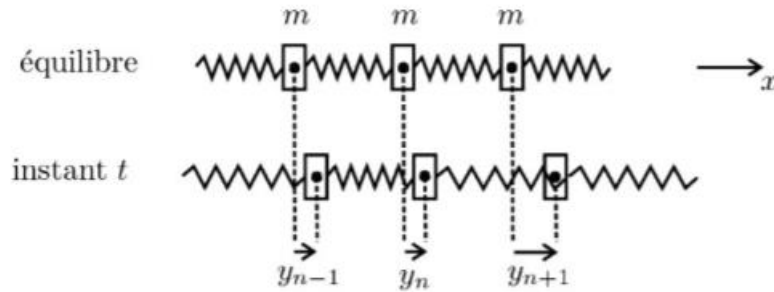


Fig. II. 1. Chaîne unidimensionnelle [34].

$$U^{\text{harm}} = \frac{1}{2} K \sum [u(na) - u(n+1)a]^2 \quad (\text{II. 2})$$

On en déduit les équations du mouvement associées :

$$M \frac{d^2 u_n}{dt^2} = K(u_{n+1} - u_n) - K(u_n - u_{n-1}) \quad (\text{II. 3})$$

En prenant les conditions aux limites périodiques de Bon-Von Karman. $U([N+1]a) = u(0)$, il y a N solutions différentes de ces équations du mouvement :

$$u(na, t) \propto e^{-i(kna - \omega t)} \quad (\text{II. 4})$$

Les conditions aux limites exigent que $e^{i(kna - \omega t)} = 1$ impliquant $k = \frac{2\pi}{a} \frac{n}{N}$. L'équation devient :

$$M(-\omega)^2 e^{ikna} = -\alpha [e^{ikn} - e^{ik(n+1)a} - e^{ik(n-1)a}] \quad (\text{II. 5})$$

On a donc N solution distinctes en fonction de k :

$$\omega(k) = \sqrt{\frac{2K(1 - \cos ka)}{M}} = \sqrt{\frac{K}{M}} \sin \left| \frac{1}{2} ka \right| \quad (\text{II. 6})$$

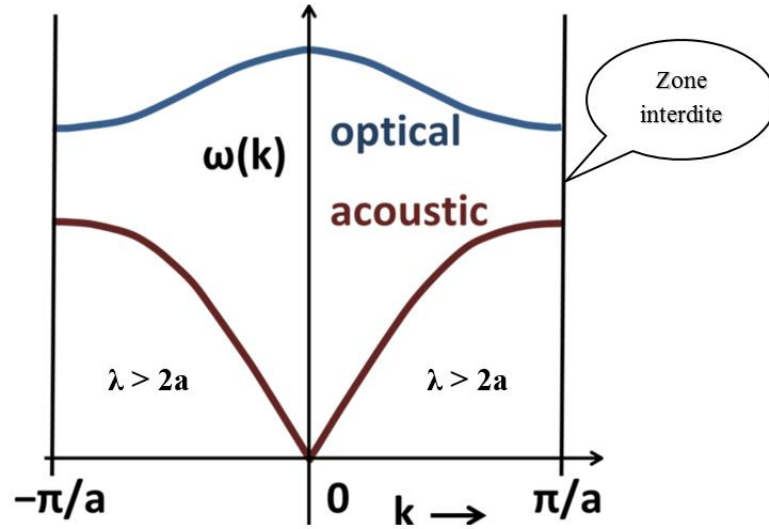


Fig. II. 2. Courbe de dispersion [34].

II. 2. 2. 2. Généralisation à 3D

Ce raisonnement appliqué à un réseau 3D comprenant $N = N_1 \times N_2 \times N_3$ atomes. N_1 atomes selon la direction x , N_2 selon y et N_3 selon z , en considérant des potentiels d'interactions étendu. Ce modèle complet permet de décrire le transport d'énergie au sein de cristaux en absence d'électrons libres et présentant peu de défauts structuraux. La position d'un atome du réseau peut être décomposée sous forme d'ondes planes simples :

$$u(R, t) = \varepsilon e^{i(kR - \omega t)} \quad (\text{II. 7})$$

Où le vecteur de polarisation qui donne la direction de déplacement de l'atome, les valeurs k permise seront de nouveau quantifiées et dans le réseau réciproque nous obtenons la relation :

$$k = \frac{n_1}{N_1} b_1 + \frac{n_2}{N_2} b_2 + \frac{n_3}{N_3} b_3 \quad (\text{II. 8})$$

Nous avons de nouveau, N valeurs permises de k et en tenant compte du vecteur de polarisation, il y a en tout $3N$ modes normaux de déplacement à chaque k sera associé une branche longitudinale et deux branches transverses. Pour résoudre l'Hamiltonien du cristal harmonique de N atomes, on le considère comme $3N$ oscillateurs indépendants, dont les fréquences sont celle de $3N$ modes normaux de la théorie classique. La contribution à l'énergie totale d'un mode normal particulier de pulsation $\omega_s(k)$ ne peut avoir qu'un ensemble discret de valeurs $(n_{ks} + \frac{1}{2}) \hbar \omega_s(k)$ ou n_{ks} nombre d'excitations du mode normal est restreint aux valeurs 0, 1, 2... un état de tout le cristal est spécifié en donnant le nombre d'excitations de chacun des $3N$

modes normaux. L'énergie totale est la somme de toutes les énergies des modes normaux individuels :

$$E = \sum_{k,s} \left(n_{ks} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(k) \quad (\text{II. 9})$$

La densité d'énergie thermique du cristal est obtenue en prenant compte de tous les états stationnaires par le résultat général de la mécanique quantique :

$$u = \frac{1}{V} \sum_i E_i e^{-\beta E_i}, (\beta = 1/K_B T) \quad (\text{II. 10})$$

Au lieu de dire que le mode normal de branche S de vecteur d'onde k est dans son n_{ks} état excité, on parle de n_{ks} phonons de branche S et de vibration d'onde k présent dans le cristal.

II. 2. 2. 3. Chaîne diatomique

Dans un cristal solide, à une température donnée, les atomes vont vibrer autour de leur position d'équilibre. Ces vibrations du réseau, phonons, sont déterminées par les forces interatomiques qui sont exercées par chaque atome sur ses plus proches voisins. Ici nous considérons un cristal à une dimension géométrique et ayant 2 atomes par maille élémentaire.

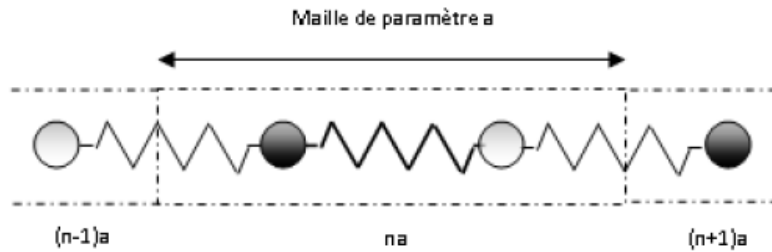


Fig. II. 3. Représentation de la chaîne linéaire à deux atomes par maille [35].

D'une part entre chaque couple d'atomes, nous plaçons un ressort (trait gras) et de raideur K. D'autre part nous définissons un second ressort (traits fins) avec une constante de raideur, que nous notons G pour définir le couplage entre deux atomes voisins, lesquels sont situés dans deux mailles juxtaposées.

Nous supposons que les atomes "noirs" ont une masse M_1 et nous notons par $U_s(t)$, $U_{s+1}(t)$, etc. les déplacements de ces atomes en fonction du temps. Les atomes "blancs" ont une masse M_2 et nous notons leurs déplacements $V_s(t)$, $V_{s+1}(t)$, etc. Pour décrire les interactions entre ces atomes, nous avons introduit des constantes de raideur K et G. Si nous supposons que chaque atome n'interagit qu'avec ses plus proches voisins, les équations de mouvements pour chacun des deux atomes dans la $n^{\text{ème}}$ maille sont données respectivement pour l'atome noir par l'équation (II. 11) et pour l'atome blanc l'équation (II. 12).

$$M_1 \frac{d^2 U_s(t)}{dt^2} = -K (U_{s,na}(t) - V_{s,na}(t)) - G (U_{s,na}(t) - V_{s,(n-1)a}(t)) \quad (\text{II. 11})$$

$$M_2 \frac{d^2 V_s(t)}{dt^2} = -K (V_{s,na}(t) - U_{s,na}(t)) - G (V_{s,na}(t) - U_{s,(n+1)a}(t)) \quad (\text{II. 12})$$

Les solutions des équations de mouvement d'un tel système ont une dépendance en temps harmonique, donc dépendant d'un terme exponentiel en fonction du temps.

Puis en utilisant le théorème de Bloch, nous prenons en considération la condition liée à la périodicité du cristal dans l'espace réciproque. Cette condition permet d'introduire le terme en $U_s(t) = e^{-i\omega t}$. Par la suite nous chercherons les solutions des équations (II. 11) et (II. 12) sous la forme d'ondes planes propagatrices, dont les expressions en fonction des déplacements de ces atomes autour de leur position d'équilibre sont les suivantes :

$$U_s(t) = u_s(t) e^{i\vec{q} \cdot \vec{a}} e^{-i\omega t} \quad (\text{II. 13})$$

$$V_s(t) = v_s(t) e^{i\vec{q} \cdot \vec{a}} e^{-i\omega t} \quad (\text{II. 14})$$

Le cristal est défini comme un système conservatif et propagatif. L'écriture sous la forme canonique des équations (II. 11) et (II. 12) puis par substitution avec les solutions en ondes planes des termes $U_s(t)$ et $V_s(t)$ nous permet de déduire une forme matricielle :

$$\begin{bmatrix} (K+G)/M_1 & -(K+G e^{i\vec{q} \cdot \vec{a}})/M_1 \\ -(K+G e^{i\vec{q} \cdot \vec{a}})/M_2 & (K+G)/M_2 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} U_s \\ V_s \end{pmatrix} = -\omega^2 \begin{pmatrix} U_s \\ V_s \end{pmatrix} \quad (\text{II. 15})$$

Le système (voir Equ. (II. 15)) est composé de deux équations linéaires. Il y a deux inconnues U_s et V_s qui définissent un couple associé aux déplacements des deux atomes. Les composantes de ce couple sont des solutions non triviales que si le déterminant de la matrice est nul *i.e.* que nous avons la condition suivante sur les composantes de la matrice ((voir Equ. (II. 16)).

$$M_1 M_2 \omega^4 - (K+G)(M_1+M_2)\omega^2 + 2KG(1 - \cos(\vec{q} \cdot \vec{a})) = 0 \quad (\text{II. 16})$$

L'équation (II. 16) est un polynôme d'ordre 4 avec la variable ω , mais nous pouvons la réduire à un polynôme d'ordre deux en introduisant la variable $\Omega = \omega^2$ dans les équations (II. 15) et (II. 16). Ainsi le calcul des deux solutions du polynôme en $\Omega = \omega^2$ permet par la suite de donner les solutions de $\omega(\vec{q})$.

$$\Omega_{\pm} = \frac{-(K+G)(M_1+M_2) \pm \sqrt{\Delta}}{2M_1 M_2} \quad (\text{II. 17})$$

$$\text{Avec : } \Delta = [(K+G)(M_1+M_2)]^2 - 8 M_1 M_2 KG(1 - \cos(\vec{q} \cdot \vec{a}))$$

Nous pouvons démontrer que l'argument de la racine carrée est bien positif. À chaque valeur du vecteur $\vec{q}$ correspond deux valeurs propres à la fréquence ω . Donc nous déduisons des couples $(\vec{q}, \omega)$ qui satisfont l'équation (II. 15). Ces couples sont caractéristiques des modes normaux. La relation liant ω et $\vec{q}$ est appelée la relation de dispersion. Cette relation est paire

avec une période de $2\pi/a$. Le terme a est le paramètre de maille du réseau. Les caractéristiques de la relation de dispersion sont observées si nous traçons cette relation de dispersion. D'ailleurs nous traçons $\omega(\vec{q})$. Sur une demi-période ou demi-zone de Brillouin du fait de la parité de cette relation (**Fig. II. 4**). Toutes les informations des modes de vibrations sont contenues dans cet intervalle $[-\pi/a, \pi/a]$, puis restreint à la demi-zone $[0, \pi/a]$. Cet intervalle est appelé la première zone de Brillouin, laquelle décrit les symétries de la relation de dispersion. Cette zone est centrée sur le vecteur réciproque $\vec{q}=\vec{0}$, au point Γ (haute symétrie). Les bords de la première zone de Brillouin sont situés aux vecteurs d'onde en bord de zone de Brillouin que nous appelons q_{BZ} et dont la norme, $|\vec{q}| = \pm \pi/a$.

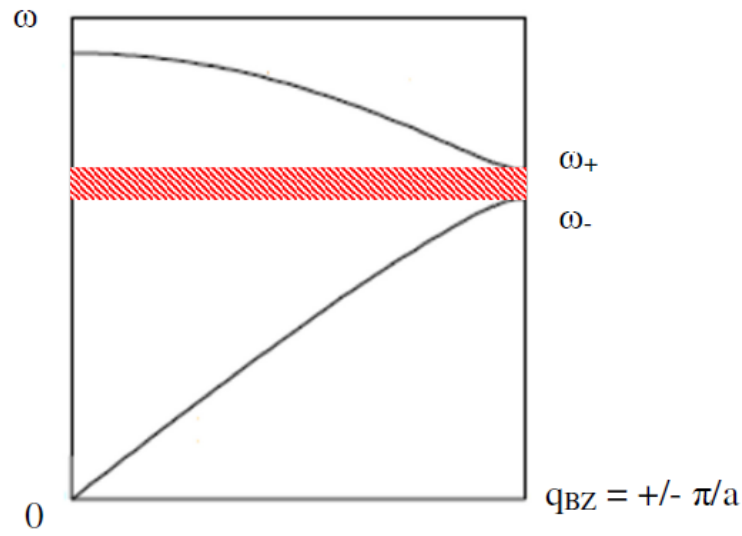


Fig. II. 4. Courbe de dispersion sur une demi-période pour un réseau à 1 dimension avec deux types d'atomes. Nous avons deux régimes, acoustique à basse fréquence avec une vitesse de propagation élevée et une branche optique au-dessus ^[35].

Nous remarquons deux branches distinctes, chacune est caractérisée par la valeur de la fréquence au centre de la zone de Brillouin. Dans la suite, nous associerons ces branches telles que la plus basse en fréquence (ω) est attribuée à un mode acoustique et pour la branche supérieure, il s'agit d'un mode optique. Près de l'origine, $\vec{q} \approx \vec{0}$, les deux solutions de l'équation (II. 15) sont :

$$\omega_{\text{acoustique}}(\vec{q} = \vec{0}) = 0 \quad (\text{II. 18})$$

$$\omega_{\text{optique}}(\vec{q} = \vec{0}) = \frac{(K+G)(M_1+M_2)}{M_1M_2} \quad (\text{II. 19})$$

Nous observons également une bande interdite, représentée par la partie hachurée en rouge dans une faible gamme de fréquence (**Fig. II. 4**). Dans cette bande, les vecteurs d'onde sont purement imaginaires et les ondes sont dites évanescentes. La taille de cette bande interdite dépend des

masses respectives des atomes. Cette bande interdite est plus étroite aux bords de la zone de Brillouin. D'ailleurs dans le cas où le rapport des masses des atomes est égal à 1 alors la largeur de cette bande interdite devient nulle en bord de zone. Généralement cette bande interdite à une largeur finie dans les alliages métalliques complexes, car les atomes dans la maille ont des masses différentes. Par conséquent cette bande interdite est bornée par des pulsations ω_1 et ω_1 dépendante des caractéristiques des atomes du réseau.

La première racine en ω^2 correspond à la branche inférieure. Dans ce cas, les atomes vibrent en phase comme pour une excitation acoustique (**Fig. II. 5 – (a)**). La seconde solution correspond à la branche supérieure. Dans ce cas, les atomes vibrent en opposition de phase (**Fig. II. 5- (b)**).

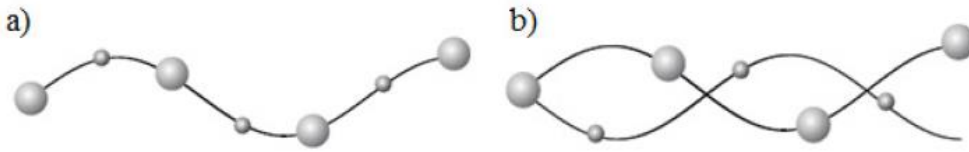


Fig. II. 5. Présentation des modes de vibrations et des mouvements atomiques. **(a)** un mode acoustique, avec un mouvement en phase des atomes. **(b)** un mode optique dans lequel les atomes ne sont pas en déphasage [35].

Pour les grandes longueurs d'onde ($\vec{q} \cdot \vec{a} = \pi$), les deux racines de chacune des branches sont données (avec $M_1 > M_2$) dans les équations (II. 20-a) et (II. 20-b). Dans ces solutions, nous remarquons encore une fois l'importance des caractéristiques du réseau atomique (masse des atomes et des constantes de couplage entre les atomes) sur les fréquences des modes de vibration.

$$\text{Branche optique : } \omega_1^2 = \frac{2(K+G)}{M_2} \quad (\text{II. 20-a})$$

$$\text{Branche acoustique : } \omega_2^2 = \frac{2(K+G)}{M_1} \quad (\text{II. 20-b})$$

La courbe de dispersion, nous permet de déduire une autre information sur la dynamique de réseau. La vitesse de propagation des phonons dans le réseau est liée à la vitesse de propagation du son dans un solide. Elle est donnée par la pente de la courbe de dispersion, soit par la relation $\partial\omega_1/\partial q$. Pour les faibles valeurs de $\vec{q}$, aux grandes longueurs d'onde λ , la relation de dispersion est presque linéaire et la vitesse du son est proche du produit $(\omega \times a)$ suivant une direction dans l'espace des $\vec{q}$. Dans ce cas la vitesse des phonons est seulement dépendante de K et M . En conséquence, un paquet de phonons de longueurs d'onde différentes mais grandes, peuvent se propager sur de longues distances dans un réseau sans distorsions du paquet de phonons. Ainsi les ondes de grande longueur d'onde ne sont pas influencées par la structure locale du matériau. Enfin ces modes de propagations font intervenir l'ensemble des atomes de la structure, lesquels

vont vibrer en phase. Mais ce comportement n'est plus vrai pour des grandes valeurs de $\vec{q}$, des longueurs d'onde λ qui sont courtes, pour lesquelles la vitesse de propagation dépend de manière significative de la longueur d'onde. Pour évaluer le comportement physique du matériau et les modes normaux de propagations dans celui-ci nous introduirons la zone de Brillouin. L'importance de cette première zone de Brillouin provient de la description en ondes de Bloch, des ondes de propagation dans un milieu périodique. D'ailleurs la description de toutes les solutions de ces ondes de propagation peut être décrite par les vecteurs $\vec{q}$ associés à ces ondes et présent dans la première zone de Brillouin.

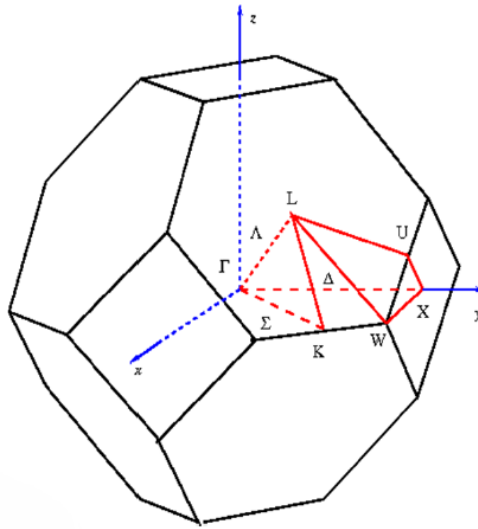


Fig. II. 6. Représentation de la zone de Brillouin en 3 dimensions pour CFC (Zinc-blende), avec les points de hautes symétries Γ , L, K, X, U et W ^[35].

La première zone de Brillouin est définie de manière unique comme la maille primitive dans l'espace réciproque. Généralement dans la zone de Brillouin, nous pouvons associer des points de haute symétrie: Γ , L, K, X, U et W (**Fig. II. 6**). Ainsi la structure locale et la symétrie de l'arrangement atomique sont prises en compte dans la représentation de la première zone de Brillouin.

II. 3. Théorie des bandes

La théorie des bandes n'est qu'une modélisation des valeurs d'énergie permises pour les électrons dans un solide ne pouvant occuper que certaines valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles qui sont eux même séparées par d'autres dites interdites. Cette modélisation nous amène à ce qu'on appelle les bandes d'énergie ou les structures de bandes. Cette modélisation explique clairement la différence de comportement entre les différents matériaux.

II. 3. 1. Analyse des propriétés électroniques

L'ajout d'un défaut dans un système induit une modification de ses propriétés électroniques par rapport à la structure idéale. Par conséquent, les propriétés qui découlent de la structure électronique peuvent également varier.

II. 3. 1. 1. Étude des défauts

Les cristaux parfaits sont formés par la répétition périodique d'une maille élémentaire. Toutefois, ils ne se rencontrent jamais dans la nature. La présence et le nombre de défauts présents dans une structure cristalline dépendent du type de liaisons chimiques, de la pureté du cristal, de la méthode de synthèse et/ou des traitements subis. Ces défauts induisent généralement une modification de la structure électronique et donc des propriétés du matériau. Il existe quatre types de défauts dans les cristaux : les défauts ponctuels que nous détaillerons par la suite, les défauts linéaires ou dislocations, les défauts surfaciques et les défauts volumiques. Les défauts ponctuels (**Fig. II. 7**) sont des perturbations très localisées à l'échelle atomique et portent uniquement sur l'organisation des cristaux, ils ne concernent généralement qu'un site cristallin. Ils peuvent être classés en trois catégories :

- **Lacune** : une unité cristalline (un atome ou un ion) est absente de la maille du réseau. Par la suite nous noterons ce défaut : V_{Xn}^q avec V (pour Vacancy en anglais) correspondant à la lacune, X le nom de l'atome concerné, n le numéro appliqué au site cristallographique considéré et q la charge du défaut. (**Fig. II. 7- (b) et (c)**).
- **Substitution** : un atome de la maille est remplacé par un autre (étranger ou non). Si un atome occupe le site d'un autre atome du réseau, c'est une substitution dite 'antisite'. Nous noterons ce défaut : A_{Xn}^q avec A l'atome ajouté, X l'atome remplacé ; n le numéro appliqué au site cristallographique considéré et q la charge du défaut. (**Fig. II. 7- (d) et (e)**).
- **Interstitial** : un atome (étranger ou non) s'insère dans un espace vide du réseau cristallin. Nous écrirons ce défaut : I_{Xn}^q de la même façon qu'une lacune, mais avec I pour interstitiel à la place de V (**Fig. II. 7- (f)**).

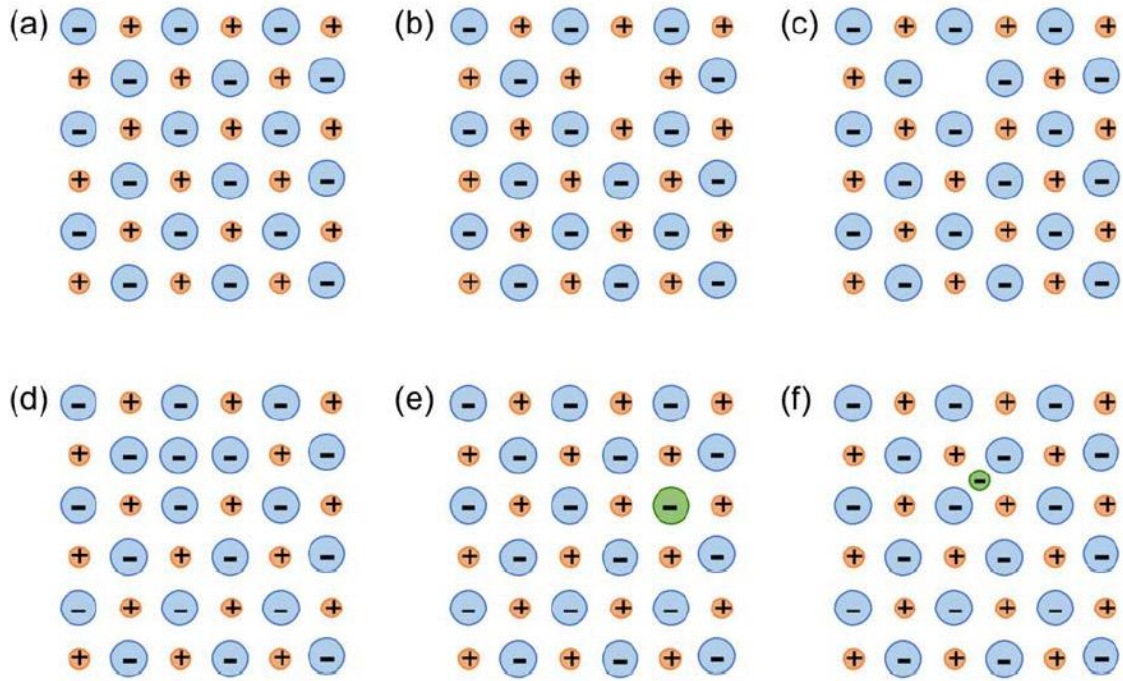


Fig. II. 7. Schéma des différents types de défaut possible dans un cristal, (a) cristal parfait, (b) lacune anionique, (c) lacune cationique, (d) substitution de type antisite anionique, (e) substitution du cation par un atome X, (f) défaut interstitiel ^[37].

Dans notre cas, les atomes étrangers sont considérés comme des dopants puisqu'ils sont introduits volontairement afin de déterminer l'impact de leur présence.

II. 3. 1. 2. Énergie de formation

Pour envisager la synthèse d'une structure cristalline avec un défaut, nous devons savoir s'il est théoriquement possible. Pour cela, nous calculons l'énergie de formation du défaut dans la maille. En effet, créer un défaut implique une modification de l'énergie fondamentale du système et cette différence d'énergie est l'enthalpie de formation du défaut. Si cette enthalpie de formation est négative alors le défaut est stable et spontané. À l'inverse, si elle est positive alors le défaut ne se formera pas et deux phases cristallines de compositions différentes seront en présences.

La Théorie de la fonctionnelle de la densité et le code de calcul choisi sont basés sur le principe de la répétition du motif à l'infini pour reproduire la périodicité de la structure. Afin de limiter l'interaction entre un défaut et sa réplique dans les mailles voisines, nous répétons la maille idéale optimisée plusieurs fois dans une ou plusieurs directions de l'espace. Ainsi nous obtenons une maille étendue (aussi appelée supercell ou supermaille) dans laquelle est ajouté le défaut. Cela permet de diminuer les interactions entre les défauts des supermailles voisines et permet d'avoir un pourcentage de défaut dans la maille assez petit et proche de l'expérience. La formation d'un défaut ponctuel dans un matériau semi-conducteur ou isolant peut être vue

comme une réaction d'échanges d'atomes et d'électrons entre une cellule hôte (c'est-à-dire une cellule de référence « parfaite ») et des réservoirs atomiques et électroniques. L'énergie requise pour créer un défaut ponctuel D dans l'état de charge q est donc [37-39] :

$$E_{for}^{D,q}(\Delta E_F) = E_{tot}^{D,q} - E_{tot}^{hôte} + \sum_i n_i \mu_i + q (E_V^{hôte} + \Delta E_F) \quad (II. 21)$$

Les deux premiers termes représentent la différence d'énergie entre la cellule avec défaut D de charge q et la cellule hôte. Le troisième terme représente l'énergie du réservoir atomique, avec n_i le nombre d'atome i et μ_i son potentiel chimique. Le quatrième terme de l'équation correspond au réservoir électronique, qui représente l'énergie des porteurs de charges dans le niveau de Fermi E_F . La formule peut être résumée selon la **Fig. II. 8**. La structure de maille hôte est obtenue après une relaxation structurale des positions atomiques et des paramètres de maille, tandis que seules les positions atomiques sont optimisées dans les cellules avec défaut. Pour obtenir le potentiel chimique μ_i de l'atome i, il est nécessaire de connaître μ_i^0 le potentiel chimique de l'espèce i dans sa configuration la plus stable et $\Delta\mu_i$ sa variation en fonction de l'atmosphère à laquelle est réalisée la synthèse.

$$\mu_i = \mu_i^0 + \Delta\mu_i \quad (II. 22)$$

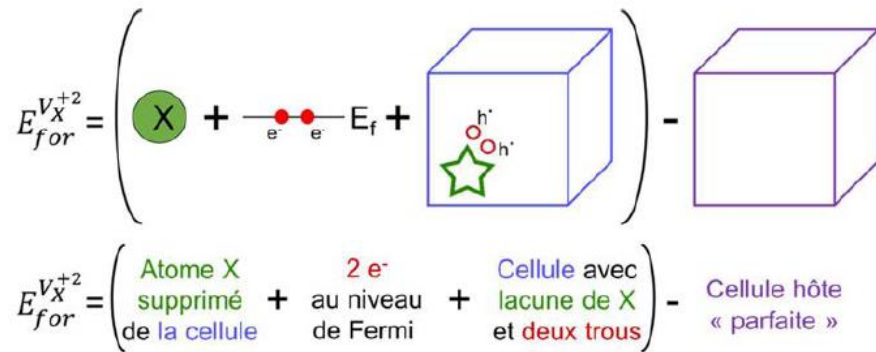


Fig. II. 8. Représentation schématique de l'énergie de formation du défaut de type lacune de X avec un état de charge 2⁻ [38].

Pour un défaut sur un site cristallographique donné, différents états de charge sont possibles. Les points où les énergies de deux états de charge sont égales définissent les « niveaux de transition ». Ils sont notés $\varepsilon(q/q')$ avec $q' < q$ et définissent le niveau de transition pour lequel le défaut passe d'un état de charge q à un état de charge q'. Pour contribuer au dopage du matériau, un défaut doit être stable dans un état de charge non neutre, pour injecter des porteurs de charges dans le matériau. De plus, s'il est possible d'avoir plusieurs états de charge pour un type de défaut, seul les défauts ayant l'énergie de formation positive la plus faible, par conséquent exothermique, vont se créer spontanément dans le matériau. Les défauts ayant des enthalpies de formation négatives vont induire une limite de dopabilité (**Fig. II. 9**).

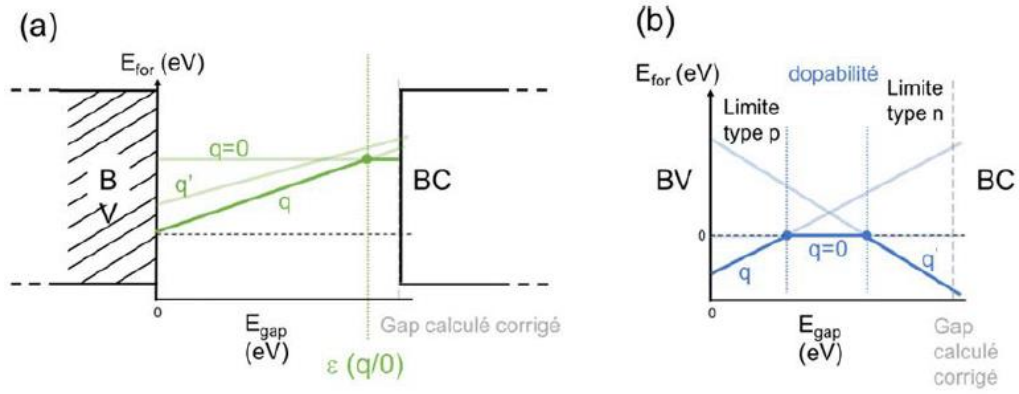


Fig. II. 9. (a). Représentation des énergies de formation de défauts, états de charge et niveaux de transition et **(b)** limite de dopabilité p et n ^[39].

Un moyen clair de déterminer si un défaut engendre le dopage souhaité pour une application dans le domaine optoélectronique, consiste à examiner la position des niveaux de transition.

Si un défaut présente un niveau de transition $\varepsilon(q/q')$ peu profond entre deux états de charge positifs ou neutres avec $q < q'$, cela signifie que, pour toute valeur de l'énergie de Fermi dans l'intervalle, proche du bord de la BC, le défaut sera dans un état de charge positif et participera donc au dopage de type n du matériau, comme schématisé en **Fig. II. 10 -(b)**. Il s'agit alors d'un niveau donneur peu profond. Inversement, si un défaut a un niveau de transition $\varepsilon(q/q')$ peu profond et est entre deux états de charge négatifs ou neutres tel que $q > q'$, alors ce défaut participe au dopage de type p du matériau. Dans ce cas, il s'agit d'un niveau accepteur peu profond, simplifié **Fig. II. 10- (c)**.

Dans le cas où le niveau de transition est au milieu du gap, comme indiqué **Fig. II. 10- (a)**, alors ce niveau agit comme un centre de recombinaison, néfaste au transport.

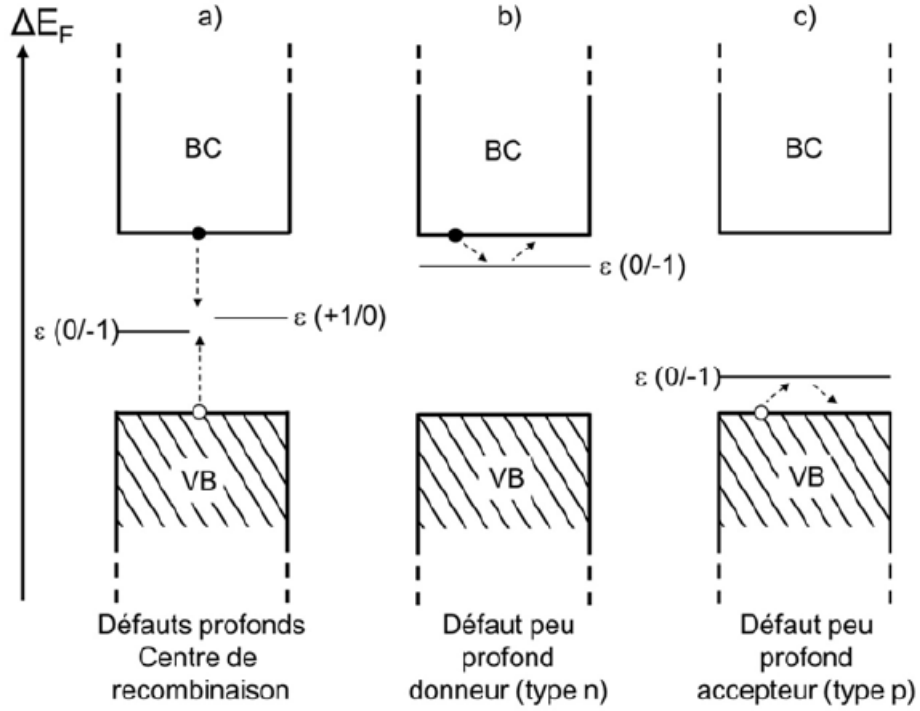


Fig. II. 10. Position des niveaux de transition des défauts dans le gap, **(a)** profond et induisent des centres de recombinaison, **(b)** niveau de transition peu profond de type n et **(c)** peu profond de type p [39].

II. 4. Théorie du repliement des bandes

La théorie des bandes permet de rendre compte des propriétés électroniques d'un solide. Dans un atome isolé, les électrons occupent des niveaux d'énergie localisés. Lorsque le nombre d'atomes augmente, les niveaux d'énergies se subdivisent eux-mêmes en d'autres niveaux d'énergie très voisins, ce qui donne finalement des bandes d'énergie.

Pour simuler un défaut dans un matériau nous utilisons le principe de la supermaille. Celle-ci va entraîner une difficulté supplémentaire au niveau de l'analyse de la structure de bandes. En effet, il y a un abaissement de la symétrie et la définition des vecteurs d'ondes dans l'espace réciproque n'est pas la même pour les structures hôte et avec défauts. De plus, l'utilisation d'une maille démultipliée dans l'espace direct entraîne un repliement des bandes sur elle-même dans l'espace réciproque. Le principe et les structures de bandes d'une maille primitive à une maille quadruplée sont représentés **Fig. II. 11**. Afin de comparer les structures électroniques des matériaux avec et sans défauts, il est nécessaire de retranscrire la structure de bandes du composé avec défaut dans l'espace réciproque et la symétrie de la structure hôte.

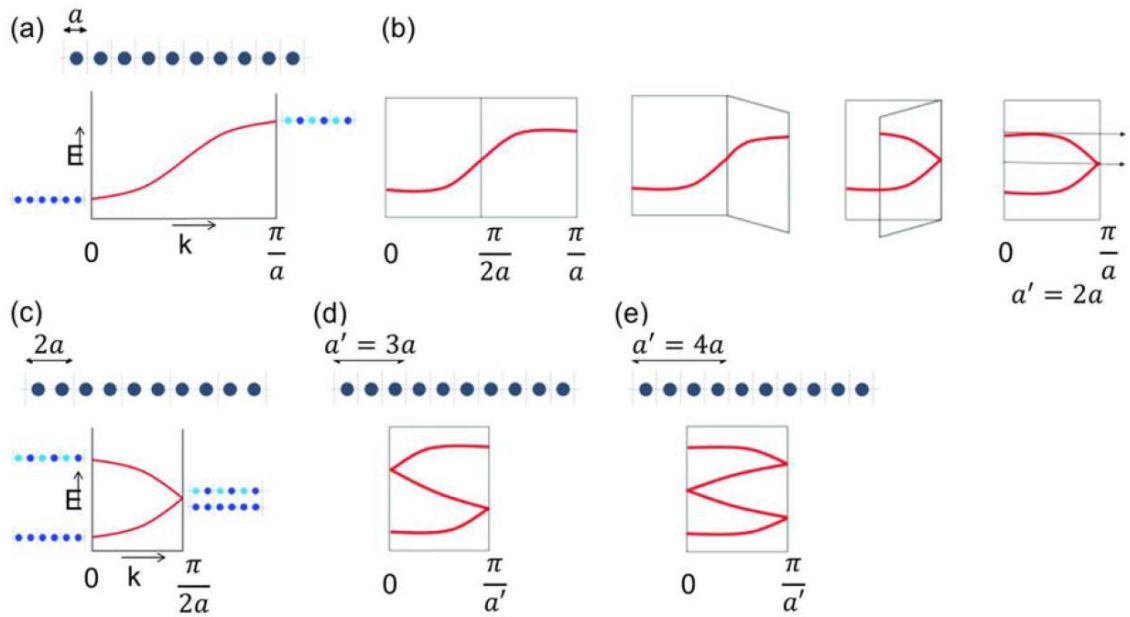


Fig. II. 11. Structure de bandes **(a)** pour un atome sur une chaîne : structure de bandes de la maille primitive, **(b)** technique de repliement pour la structure de bandes pour une maille doublée **(b), (c)** structure de bandes d'une maille triplée et **(d)** d'une maille quadruplée [36].

II. 4. 1. Niveaux d'énergie

II. 4. 1. 1. Niveaux d'énergie d'un atome isolé

Définis par la mécanique quantique, les électrons d'un atome isolé gravitent autour du noyau occupant certains niveaux d'énergie. Ces niveaux étant quantifiés ne pouvant prendre que deux électrons de spin opposés par niveau, selon bien sûr le principe de Pauli. Le remplissage des électrons se fait par couche dont les niveaux d'énergie sont très rapprochés les uns des autres. Dans la couche n , il y a n^2 niveaux possibles recevant deux électrons chacun, autrement dit, $2n^2$ électrons par couche.

II. 4. 1. 2. Niveaux d'énergie d'un solide

• Ondes et particules

Basé sur la mécanique quantique, chaque électron est associé à une onde de même vitesse que la particule elle-même et de longueur d'onde λ en relation avec la quantité de mouvement p de la particule selon la formule de de Broglie comme suit :

$$\lambda = h/p \quad (\text{II. 23})$$

Avec h la constante de Planck.

De même, chaque système quantique est caractérisé par une fonction d'onde qui est solution de l'équation de Schrödinger qui donne une série d'énergie discrète pour le cas d'un atome isolé.

- **Structure de bande d'un édifice cristallin**

Dans un solide, où les atomes sont arrangés selon un réseau périodique, chaque atome donne naissance à une multitude de niveaux très rapprochés qui pourront être occupés par une paire d'électrons de spin opposés. Vu le grand nombre d'états possibles, ces niveaux d'énergie permis se voient comme de bandes continues tout en étant séparées par d'autres interdites correspondant à des niveaux d'énergies qu'un électron ne peut avoir, comme le montre la figure ci-dessous (Fig. II. 12) :

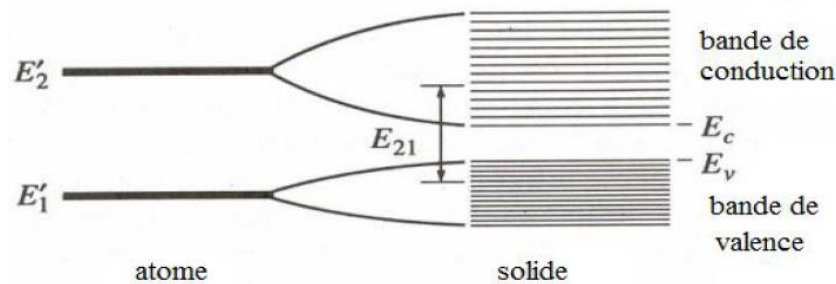


Fig. II. 12. Structure de bandes des électrons libres et d'électrons dans un cristal ^[22].

Cette répartition dépend énormément de la température et obéit à la statistique de Fermi-Dirac.

II. 5. Statistique de Fermi-Dirac

II. 5. 1. Niveau de Fermi

La valeur de l'énergie dite de Fermi E_F représente la limite entre les états libres et les occupés tels que tous les niveaux : $E < E_F$ sont occupés et $E > E_F$ sont libres au zéro absolu. L'agitation thermique des atomes donne de l'énergie aux électrons leurs permettent d'accéder aux niveaux supérieurs qui sont libres, comme dans le cas des conducteurs. Cette répartition électronique est régie par une probabilité d'occupation dite statistique de Fermi-Dirac décrite par la formule suivante :

$$f_{FD} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{KT}\right)} \quad (\text{II. 24})$$

II. 5. 2. Conséquences pour les matériaux

- **Cas d'un isolant**

Dans ce cas, le niveau de Fermi est situé dans la bande interdite qui est très large pour être franchie par les électrons de bas niveau énergétique, comme pour le diamant dont le gap est de 16 eV à 17 eV, même en appliquant un champ électrique, l'énergie des électrons ne être accrue et le matériau est dit alors un isolant.

- **Cas d'un conducteur**

À température ambiante, les électrons se répartissent autour du niveau de Fermi de telle sorte que leur énergie peut être accrue ou dépend d'un champ électrique appliqué, dans ce cas on dit que le matériau est conducteur.

- **Cas d'un semi-conducteur**

Pour les cas des semi-conducteurs, le gap est intermédiaire de l'ordre de 1 eV (1,1 eV pour le Si et de 0.7 eV pour le Ge). Dès que la température s'élève, certains électrons du bas niveau de la bande de valence passent à la bande de conduction laissant un trou derrière. Le niveau de Fermi a pour valeur comme suit :

$$E_F = \frac{E_c + E_v}{2} = \frac{\Delta W}{2} \quad (\text{II. 25})$$

Avec $\Delta W = E_c - E_v$ représente le gap.

Dans ce cas intrinsèque et à température ambiante, la densité des électrons n de conduction est similaire à celle des trous p mais reste toujours relativement faible pour être comparable à celle des conducteurs et elle est donnée comme suit :

$$n = p = n_i \quad (\text{II. 26})$$

Avec : $np = n_i^2 = AT^3 \exp\left(-\frac{\Delta W}{kT}\right)$

Une fois dopé, une bande d'énergie très étroite est introduite à l'intérieur de la bande interdite près de la bande de conduction dans le cas type N. Ces niveaux donneurs sont occupés par des électrons en excès et par conséquent à la bande de conduction.

On a toujours le produit $np = n_i^2$ valable avec N_d nettement supérieur à la densité intrinsèque n_i mais celle des trous p est égale à n_i^2 / N_d est relativement faible. Ce qui fait que la conduction est faite principalement les électrons qui sont majoritaires.

Pour le type P, un niveau accepteur s'introduit près de la bande de valence. Les électrons de la bande de valence passent aisément à ce niveau, à température ambiante, laissant des trous derrière formant les porteurs de charge majoritaires et dans ce cas N_a dépasse beaucoup n_i mais la densité des électrons n qui est égale à n_i^2 / N_a est faible. **Fig. II. 13** résume tous les cas étudiés.

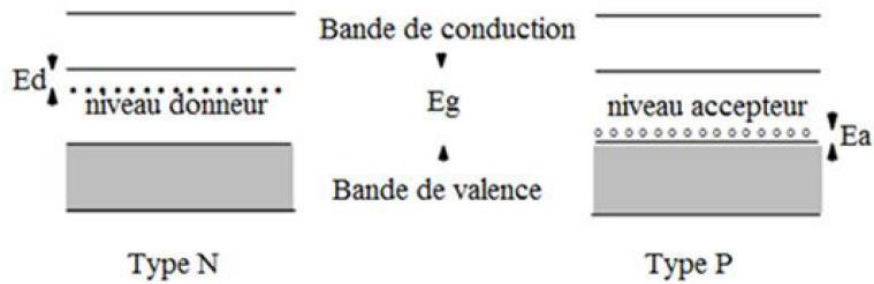


Fig. II. 13. Structure de bandes des semi-conducteurs dopés N et P [22].

II. 5. 3. Notion du gap direct et indirect dans un semi-conducteur

Un semi-conducteur est à gap direct si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction peuvent correspondre au même vecteur d'onde k . Un semi-conducteur est à gap indirect si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne correspondent pas au même vecteur d'onde k . L'appellation gap « indirect » est justifiée par le fait que les électrons libres de la bande de conduction ont toujours tendance à se placer au minimum de la bande de conduction pour minimiser leur énergie.

En l'absence d'excitation extérieure (pas de photons incidents) ces électrons descendront dans la bande de valence en son sommet qui lui est toujours au centre de la zone de Brillouin. Pour descendre dans la bande de valence les électrons d'un semi-conducteur à gap indirect doivent donc changer fortement leur quantité de mouvement. Ceci ne peut pas être fait qu'à partir de l'échange de quantité de mouvement avec les photons. La seule manière pour les électrons de modifier leur quantité de mouvement est de l'échanger avec les phonons. Ils descendront donc par l'intermédiaire d'un mécanisme additionnel. En ce sens la transition n'est pas directe ce qui justifie la terminologie. Lorsque les photons ont une énergie inférieure au gap direct, ils pourront être absorbés par transition électronique vers le minimum absolu de la bande de conduction pour autant que leur énergie soit supérieure au gap fondamental. Pour que de telles transitions puissent avoir lieu les électrons doivent, non seulement échanger leur énergie avec les photons, mais doivent aussi échanger leur quantité de mouvement avec un phonon qui sont toujours présents dépendant de l'agitation thermique du réseau cristallin, de telles transitions peuvent toujours avoir lieu.

Pour les semi-conducteurs à gap direct, les électrons peuvent redescendre directement dans la bande de valence en émettant un photon (juste pour la conservation de l'énergie). Dans un semi-conducteur à gap indirect, on a bien entendu aussi un gap direct d'énergie supérieure. Mais, puisque ce sont les transitions obliques (c.-à-d., avec modification de quantité de mouvement) qui sont favorisées énergétiquement (les électrons se placent au minimum absolu de la bande de conduction) et qui ont donc lieu en pratique, on appelle le gap indirect le gap « fondamental

» pour le différentier du gap direct de plus grande énergie ce qui est montré sur la figure ci-dessous (**Fig. II. 14**).

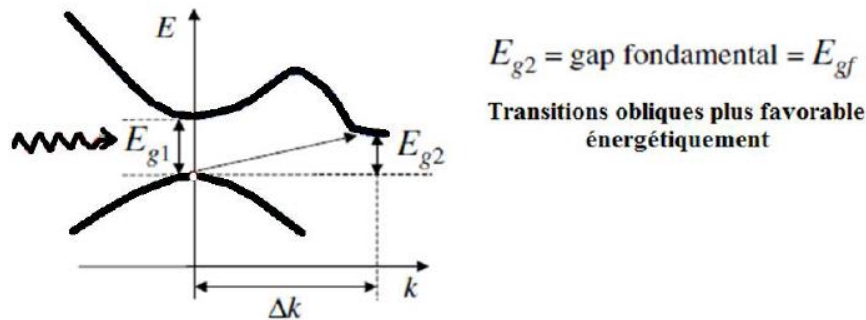


Fig. II. 14. Gap direct et gap indirect dans un semi-conducteur à gap indirect ^[22].

La distinction entre les semi-conducteurs à gap direct et indirect est très importante notamment dans les processus radiatifs. Les processus d'absorption ou d'émission sont considérablement plus importants dans les semi-conducteurs à gap direct que dans les semi-conducteurs à gap indirect qui sont illustrés ci-dessous (**Fig. II. 15**).

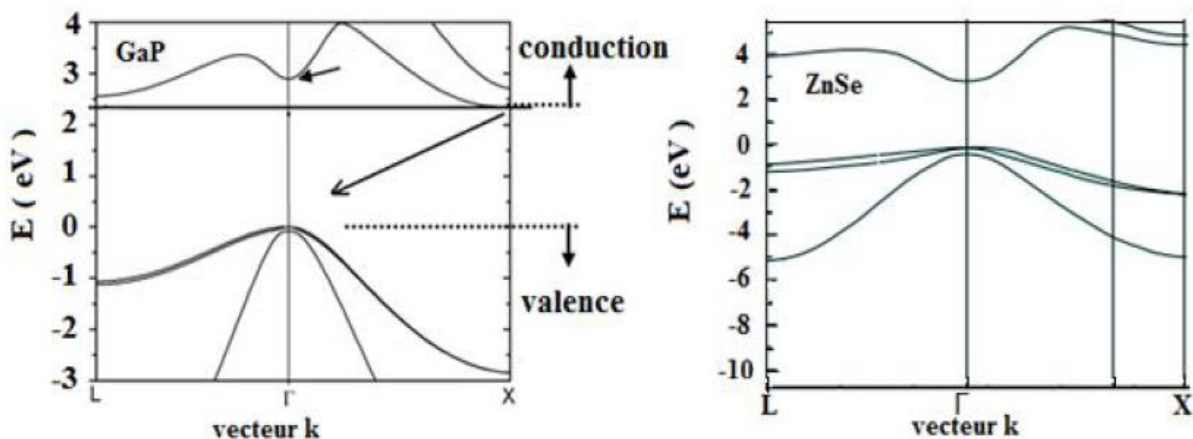


Fig. II. 15. Gaps directs et indirects ^[21].

L'interaction du rayonnement avec les électrons d'un semi-conducteur se manifeste en trois processus selon la valeur de l'énergie du rayonnement hc/λ par rapport au gap E_g .

L'étude des propriétés des matériaux et en particulier de la structure de bandes montre que parmi les composés n'ont pas le même intérêt potentiel dû au manque de flexibilité du gap et de la fragilité du réseau cristallin lié au caractère ionique des liaisons.

Pour trouver un matériau semi-conducteur taillé sur mesure pour une application telle (optiques) dépend essentiellement de notre capacité à personnaliser son gap énergétique. Par exemple, le matériau préféré pour les lasers à semi-conducteurs bleu-vert est le GaN, mais son gap d'énergie le met dans la région de l'ultraviolet. Ceci peut être modifié en remplaçant certains atomes de gallium par des atomes d'indium, élément plus lourd réduisant le gap.

L'intérêt pratique des semi-conducteurs est considérablement renforcé par la possibilité de réaliser des alliages ternaires, quaternaires ou même quasi binaires plus rigides et d'améliorer leurs propriétés, tout en évitant de dégrader les propriétés des composés parents, où l'on peut ajuster les caractéristiques en jouant sur la composition x dans l'alliage et cette liberté ouvre grand la porte à de nouveaux matériaux aux propriétés sélectives selon l'utilisateur et selon l'application.

II. 6. Théorie des alliages

Par alliage, on entend un mélange homogène de deux ou plusieurs matériaux uniquement réservé aux métaux et qui s'est très vite associée à d'autres matériaux, notamment les céramiques et les polymères. Peu après le développement des techniques modernes de la croissance cristalline et la purification des semi-conducteurs, plusieurs alliages binaires, ternaires et quaternaires ont été réalisés. L'utilisation de ces derniers dans les domaines de la microélectronique et l'optoélectronique a encouragé les chercheurs à développer le côté théorique ainsi que l'expérimental.

Certains composés semi-conducteurs sont des matériaux très intéressants pour leurs propriétés électroniques (mobilité des charges) et optoélectroniques (gap direct). Pour faire varier ces propriétés, il faut jouer sur la structure électronique et ajuster la largeur de la bande interdite. Ceci est réalisé à l'aide d'alliages. Les domaines étendus de la composition chimique variable sont des atouts pour la réalisation de dispositifs adaptés aux exigences. Le progrès effectué dans les différents domaines par les chimistes, les physiciens et technologues a contribué d'une manière efficace à l'étude et à la fabrication des matériaux.

II. 7. Théorie de la fonctionnelle de la densité

II. 7. 1. Équation de Schrödinger

La connaissance de l'ensemble de caractéristiques d'un système atomique, moléculaire ou cristallin peut être obtenue à partir d'une fonction d'onde déterminée par la résolution de l'équation de Schrödinger. Cependant, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps en fortes interactions, ce qui fait la résolution directe de l'équation de Schrödinger est presque irréalisable dans la majorité des cas. Dirac a énoncé en 1929 ; « tout progrès dans ces connaissances dépend essentiellement de l'élaboration de techniques d'approximation les plus précises possible » [40]. Le premier postulat de la mécanique quantique stipule que l'état et toutes les propriétés observables d'un système quantique sont en principe déterminés par sa fonction d'onde Ψ qui peut être obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger généralisée [41]:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (\text{II. 27})$$

Dans laquelle H représente l'opérateur Hamiltonien total du système à plusieurs corps, Ψ représente la fonction d'onde de toutes les coordonnées et E est la valeur numérique de l'énergie totale du système. Pour un système isolé à n électrons et N noyaux l'opérateur Hamiltonien non relativiste total, peut s'exprimer plus précisément selon l'expression suivante :

$$\hat{H}_{Total} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{II. 28})$$

$\hat{T}_e = - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2$, est l'énergie cinétique des électrons.

$\hat{T}_n = - \sum_i \frac{1}{2m_\alpha} \nabla_{R_\alpha}^2$, est l'énergie cinétique des noyaux.

$\hat{V}_{n-n} : + \frac{1}{2} \sum_{\alpha > \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|}$, Interaction répulsive noyaux- noyaux.

$\hat{V}_{n-e} : - \sum_{\alpha, i} \frac{Z_\alpha}{|R_\alpha - r_i|}$, Interaction attractive noyaux-électrons.

$\hat{V}_{e-e} : + \frac{1}{2} \sum_{i > j} \frac{1}{|r_i - r_j|}$, Interaction répulsive électrons - électrons.

Où:

- r_i ($i=1 \dots n$) définissent les coordonnées des électrons, n est le nombre d'électrons.
- ∇_i : Représente l'opérateur gradient de la particule i.
- R ($\alpha=1 \dots N$) sont les positions des noyaux et N est le nombre d'atomes dans le système.

Les indices α et β se rapportent aux noyaux et les indices i et j aux électrons.

Sous cette forme l'équation de Schrödinger est trop complexe et impossible à résoudre, car la mécanique quantique ne dispose d'aucune méthode pour la résolution des problèmes à un grand nombre de particules. On cherche à résoudre cette équation indépendante du temps pour les énergies les plus basses, c'est à dire le fondamental. Résoudre ce problème aux valeurs propres est donc complètement équivalent à minimiser une fonctionnelle d'énergie sur un espace fonctionnelle approprié. On voit bien que les seules différences formelles notables entre un solide et une molécule sont d'une part l'arrangement spatial des noyaux, et d'autre part les conditions aux limites. Il faut noter que la résolution de cette équation est particulièrement ardue voire impossible due au nombre de corps qui est supérieur ou égal à deux d'où la nécessité de chercher des approximations supplémentaires.

II. 7. 2. Approximation de base

II. 7. 2. 1. Approximation de Born-Oppenheimer (1927)

Les noyaux sont très lourds comparés aux électrons, par conséquent, leur vitesse est plus faible. Born et Oppenheimer [42] ont proposé un schéma qui permet de séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons. En effet, lorsque le noyau se meut, les électrons vont répondre

instantanément à ce mouvement en occupant toujours les états de cœur de leurs configurations nucléaires. Les positions des noyaux peuvent donc être considérées comme « figées » et deviennent invariables. Dans ce contexte, leur énergie cinétique T_n peut être négligée dans un premier temps et leur énergie potentielle répulsive V_{n-n} devient une constante. On peut alors écrire l'Hamiltonien électronique selon l'équation suivante :

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{II. 29})$$

Grâce à cette approximation qui permet de séparer le mouvement des électrons à ceux des noyaux, le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe à cause des interactions électrons-électrons. Ces simplifications ne suffisent pas pour résoudre le problème, donc on a recouru à d'autres approximations complémentaires.

II. 7. 2. 2. Approximation de Hartree (1928)

L'approximation introduite par Hartree [43] en 1928, consiste à substituer le système à N_e électrons en interaction par un système à N_e électrons indépendants. En tenant compte de cette approximation, chaque électron se déplaçant dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons du système. De ce fait, la fonction d'onde à N_e électrons se ramène à un produit de n fonctions d'ondes Ψ_i à un seul électron:

$$\Psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^n \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II. 30})$$

L'Hamiltonien électronique donné par l'équation (II. 28), s'écrit comme la somme des Hamiltoniens à un électron :

$$H_e = \sum_{i=1}^{N_n} \left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \right) \quad (\text{II. 31})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à dire que le mouvement des électrons est supposé non corrélé. Hartree a introduit ce qu'il avait appelé méthode du champ auto-consistant (Self-Consistent Field method, SCF) comme un moyen qualitatif pour résoudre l'équation de Schrödinger, mais malgré tout sa cette approximation souffre cependant de différents problèmes: l'Hamiltonien de départ n'est qu'une approximation de champ moyen et les électrons ne sont pas traités comme des fermions. La difficulté à décrire les électrons en interaction, nous oblige à passer par d'autres approximations pour résoudre ce problème.

II. 7. 2. 3. Approximation de Hartree-Fock (1930)

L'approximation de Hartree-Fock [44] est l'extension de l'approximation de Hartree, incluant la symétrie de permutation des fonctions d'ondes qui mène à l'interaction d'échange. L'échange est dû au principe d'exclusion de Pauli, qui découle du principe de Heisenberg, lequel stipule

que toute fonction d'onde pour un système donné doit être antisymétrique vis à vis de l'échange de deux particules. Fock a donc proposé d'exprimer la fonction d'onde d'un système à n électrons, en utilisant une combinaison linéaire des fonctions d'ondes des électrons indépendants, sous la forme générale d'un déterminant de Slater:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_1, \dots \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_1) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(\vec{r}_n) & \Psi_2(\vec{r}_n) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II. 32})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ est le facteur de normalisation. $\Psi_i(\vec{r}_i)$ Représente la fonction d'onde d'un système de n électrons dans la représentation spin orbite.

Cette approximation conduit à des bons résultats, notamment en physique moléculaire, mais elle ne peut traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules [45]. Elle ne tient pas compte aussi des effets de corrélations électroniques. C'est plus facile de comprendre la méthode de Hartree-Fock étant donné qu'elle est considérée comme la première étape dans l'évolution théorique de la DFT.

II. 7. 3. Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La DFT est la théorie qui a permis le développement considérable que l'on connaît du calcul ab-initio. Le principe fondamental de cette théorie réside dans le fait que toutes les propriétés d'un système à plusieurs particules en interaction peuvent être considérées comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental $\rho_0(r)$. L'idée originale de la DFT a vu le jour dans les travaux de Thomas [46] et Fermi [47] en 1927. Bien que leurs approximations ne soient pas suffisamment appropriées pour des calculs de structure électronique, cette approche élucide la manière de fonctionnement de la DFT. Dans leur premiers travaux, Thomas et Fermi ont écarté les interactions entre les électrons, considérant ainsi le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité (locale). Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange-corrélation qui surgissent entre les électrons, cependant ce défaut fut corrigé par Dirac [48] en 1930, qui a introduit l'approximation d'échange locale. Les théorèmes constituant la théorie de base de la fonctionnelle de la densité ont été formulés par Hohenberg, Kohn et Sham. Avant d'aborder les fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, il paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie : la densité électronique.

II. 7. 3. 1. Densité électronique

Lors de ce chapitre, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisée en tant que particule individuelle [49], par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et

correspond à la densité électronique (ρ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent (**Fig. II. 15**). La densité électronique $\rho(r)$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N - nombre total d'électrons - lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

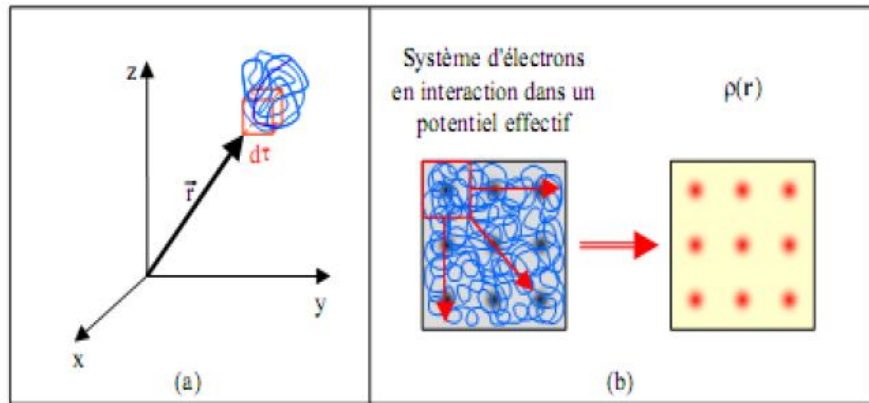


Fig. II. 16. Représentation schématique de la densité électronique [49].

II. 7. 3. 2. Théorèmes et équations de Hohenberg et Kohn

L'approche de Hohenberg et Kohn [50] vise à faire de la DFT une théorie exacte pour les systèmes à plusieurs corps, nous présentons leurs énoncés et nous les expliquerons brièvement dans ce qui suit.

Théorème 1 : « L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(r)$ pour un potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$ donné ».

Ce théorème met en évidence une correspondance unique entre le potentiel extérieur et la densité électronique. Puisque celle-ci fixe le nombre d'électrons, alors elle détermine aussi de manière unique la fonction d'onde et par là les propriétés électroniques du système. Ainsi, pour un système donné, l'énergie s'écrit comme il suit :

$$E[\rho(r)] = \int V_{\text{ext}}(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)] \quad (\text{II. 33})$$

Afin de calculer l'énergie d'état fondamental pour un potentiel externe donné, on doit utiliser le principe variationnel sur lequel se base le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.

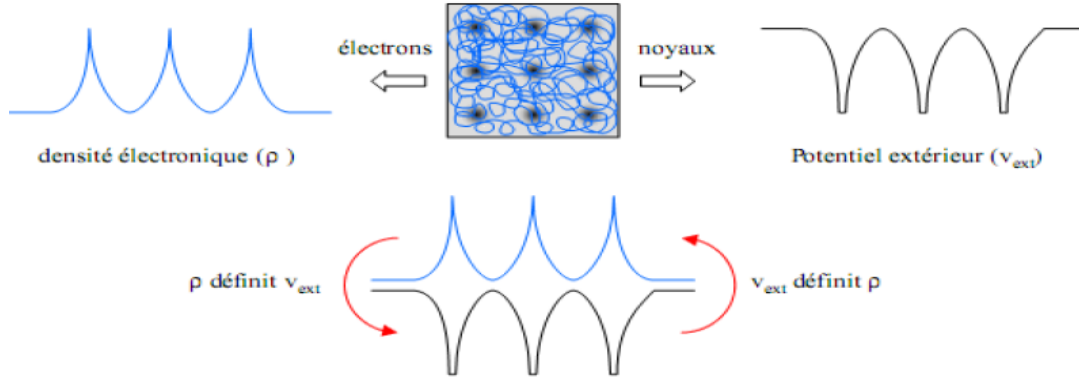


Fig. II. 17. Premier théorème de Kohn et Hohenberg [50].

Théorème 2 : Le second théorème de Hohenberg-Kohn stipule que l'énergie apparait comme une fonctionnelle de la densité, et que pour tout potentiel extérieur, la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental et il s'énonce de la manière suivante:

« On peut définir une fonctionnelle universelle de l'énergie $F[\rho]$ en terme de la densité $\rho(\mathbf{r})$, valide pour tout potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$. Pour chaque $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ particulier, l'énergie exacte de l'état fondamental du système est le minimum global de cette fonctionnelle et la densité qui minimise la fonctionnelle de l'énergie est la densité exacte de l'état fondamental ».

La valeur minimale de l'énergie est normalisée par :

$$E_0 = E(\rho_0) = \min E[\rho(r)] \quad (\text{II. 34})$$

La fonctionnelle de l'énergie totale E (écrite en termes de potentiel externe) qui résulte en tenant compte de ce deuxième théorème, est :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) U_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II. 35})$$

$$\text{Avec : } F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] = E_{\text{cin}}[\rho(\vec{r})] + E_{\text{ee}}[\rho(\vec{r})]$$

$F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle de la densité pour n'importe quel système a plusieurs électrons. Elle peut être décomposée en deux termes, l'un purement cinétique, $T[\rho(r)]$, et l'autre comprenant l'interaction électron-électron, $V_{\text{ee}}[\rho(r)]$:

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{\text{ee}}[\rho(r)] \quad (\text{II. 36})$$

Sous cette forme, l'application et l'utilité de la DFT dépend de la forme de la fonctionnelle de densité $F[\rho]$, dont les deux théorèmes précédents ne donnent aucune indication. Il est alors nécessaire de trouver des approximations suffisamment « exactes » permettant de traiter $F[\rho]$.

Remarque : Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ont été énoncés pour des systèmes non polarisés en spin, mais leur extension à des systèmes polarisés en spin est immédiate : E et les propriétés de l'état fondamental deviennent des fonctionnelles des deux densités de spin down et spin up :

$$E = E[\rho \uparrow, \rho \downarrow] \quad (\text{II. 37})$$

II. 7. 3. 2. Équations de Kohn et Sham.

En 1965, Kohn et Sham [51] ont eu l'idée de représenter un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} par un système auxiliaire de N électrons sans interaction se déplaçant dans un potentiel effectif V_{eff} . Cette approche a pour but de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes à particules indépendantes, en pratique cette révolution en la matière a permis d'effectuer certaines approximations qui se sont révélées très satisfaisantes. L'approche de Kohn et Sham remplace le système à particules interagissant entre elles par un système moins complexe facilement résolubles, cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes :

La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons.

$$V_{\text{eff}}(r) = V_{\text{ext}}(r) + V_H[\rho(r)] + V_{\text{xc}}[\rho(r)] \quad (\text{II. 38})$$

Avec :

$$V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' : \text{Le potentiel de Hartree.}$$

$$V_{\text{xc}}[\rho(r)] = \frac{\partial E_{\text{xc}}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} : \text{Le potentiel d'échange et corrélation.}$$

La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir les (ϕ_i) .

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(r) \right) \phi_i(r) = \epsilon_i^{\text{KS}} \phi_i(r) \quad (\text{II. 39})$$

Avec ϵ_i^{KS} et $\phi_i(r)$ sont les énergies propres et les fonctions d'ondes propres, respectivement.

La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions d'onde mono-électroniques.

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N f_i |\phi_i(r)|^2 \quad (\text{II. 40})$$

La méthode de kohn et sham donne des solutions exactes du problème à N électrons en interactions, si la fonctionnelle d'échange et corrélation $V_{\text{xc}}[(r)]$ est connue. Il est donc nécessaire de proposer une expression explicite pour la fonctionnelle d'échange et corrélation.

II. 7. 3. 4. Résolution des équations de Kohn-Sham

Après la détermination du terme d'échange et de corrélation, il nous reste maintenant de résoudre l'équation de Kohn et Sham :

$$H_{\text{sp}} \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad (\text{II. 41})$$

Tel que :

$$H_{\text{sp}} = \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr + V_{\text{xc}} + V_{\text{ext}} \right)$$

Il existe diverses méthodes pour résoudre les équations de Kohn et Sham. On différencie ces méthodes selon : le potentiel d'interaction électron-noyau (V_{ext}), le potentiel d'échange corrélation et la base d'onde sur laquelle sont développées les fonctions d'onde. Dans cette thèse on a choisi un type de représentation, celui de (FP-LAPW) (Full potential –linearized augmented plane wave) qu'on va voir en détail dans la partie suivante.

Dans la méthode FP-LAPW, les orbitales de Kohn et Sham peuvent être écrits sous la forme :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum C_{i\alpha} \varphi_{\alpha}(\mathbf{r}) \quad (\text{II. 42})$$

Où : $\varphi_{\alpha}(\mathbf{r})$ sont les fonctions de base et les $C_{i\alpha}$ sont les coefficients de l'expansion.

La solution de l'équation de Kohn et Sham est obtenue pour les coefficients $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution de l'équation de Kohn et Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Donc la résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent, la procédure habituelle est décrite sur le schéma de la **Fig. II. 18**. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_0 pour diagonaliser l'équation séculaire $(H - \epsilon_i S)$. Tel que H représente la matrice Hamiltonien et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées. Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{\text{in}}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{\text{in}}^i + \alpha \rho_{\text{out}}^i \quad (\text{II. 43})$$

Où l'indice i représente le nombre d'itération (i) et α le paramètre de mixage. la procédure des itérations est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

Nous résumons ce cycle par les étapes suivantes (voir la **Fig. II. 18**) :

- Commencer par une densité d'essai pour la première itération ;
- Calculer la densité et du potentiel d'échange corrélation pour un point ;
- Résoudre l'équation de Kohn-Sham ;
- Calculer la nouvelle densité ;
- Vérifier le critère de convergence (en comparant l'ancienne et la nouvelle densité) ;
- Calculer les différents grandeurs physiques (Energie, forces, ...) ; Fin de calcul.

Nous avons maintenant une méthode pratique pour résoudre le problème électronique des états fondamentaux, si la densité électronique est donnée, toutes les propriétés d'un système peuvent être calculées via l'approche de Kohn-Sham. Ceci est devenu possible grâce au modèle des

électrons indépendants. Cependant, la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation demeure inconnue et ne peut être exprimée d'une façon exacte.

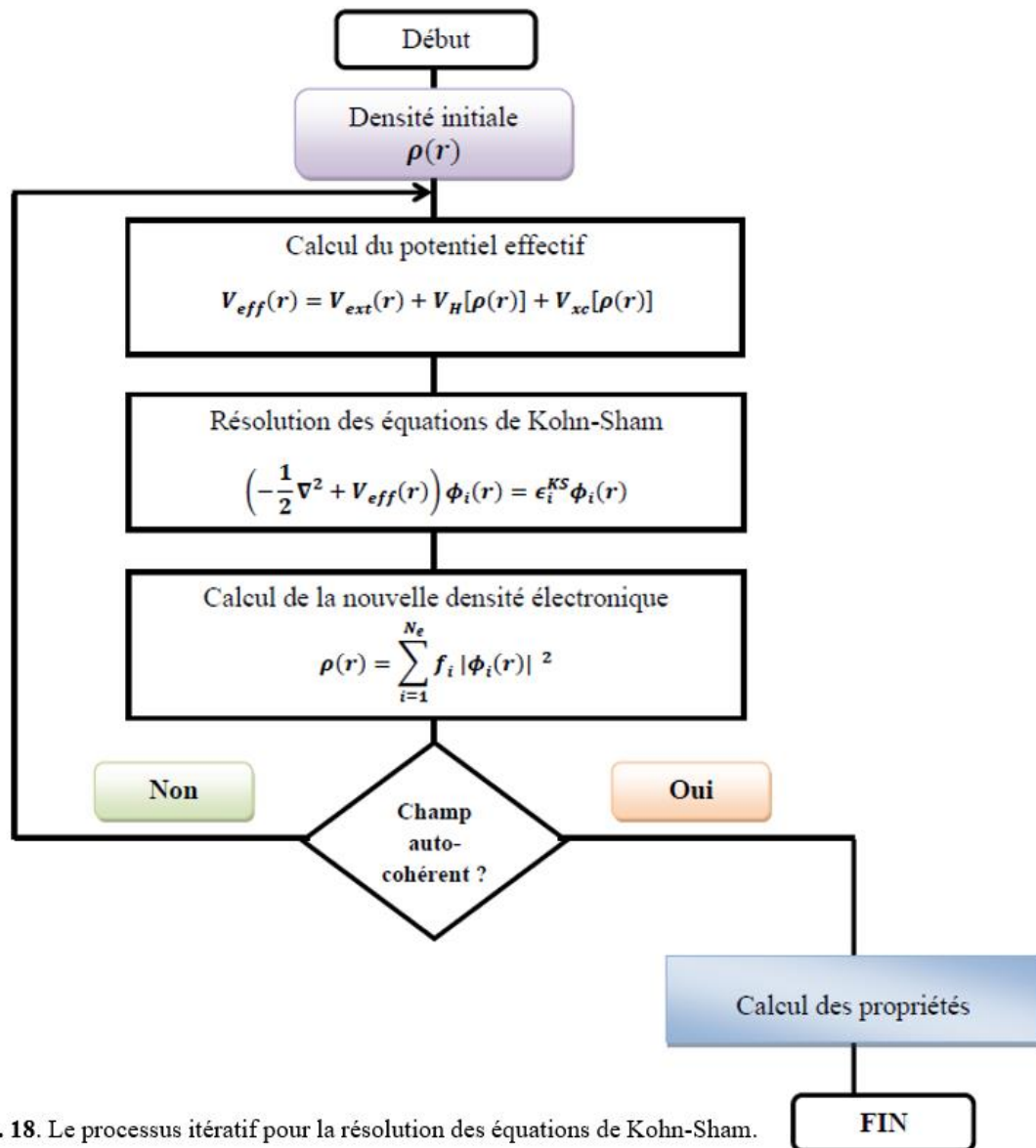


Fig. 18. Le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique de l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite l'introduction de certaines approximations.

II. 7. 3. 5. Approximations d'échange -corrélation dans la DFT

La théorie DFT est, au stade des équations de Kohn et Sham, une théorie parfaitement exacte dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système à N électrons en interaction. La difficulté principale dans le développement du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange-corrélation E_{XC} . Il faut alors avoir recours à une approximation pour l'évaluer. Il existe de nombreuses approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Afin de permettre la résolution des

équations de Kohn-Sham, trois classes de fonctionnelles sont disponibles. La première fonctionnelle propre DFT, proposée dans ce sens est l'approximation de la densité locale (LDA). Elle a été proposée dans le document original de Kohn-Sham en 1965, mais la philosophie était déjà présentée dans la théorie de Thomas-Fermi-Dirac [52]. D'autres approximations ont par la suite été proposées afin d'améliorer le traitement de l'échange-corrélation proposé au niveau de LDA. Ces fonctionnelles constituent des tentatives de prises en compte de la non-homogénéité, comme dans les approximations du gradient généralisé (Gradient Generalized Approximation GGA), et la TB-mBJ.

II. 7. 3. 5. 1. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation LDA [53] (en anglais Local Density Approximation) est l'approximation la plus simple qui présente la continuité de la démarche de Kohn et Sham. L'idée de la LDA est de considérer le potentiel d'échange-corrélation comme une quantité locale définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point r . L'approximation LDA consiste à considérer la densité comme étant équivalente à celle d'un gaz d'électrons homogènes. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime selon l'équation suivante :

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

Avec : $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons uniforme de densité $\rho(r)$ constante. La fonctionnelle $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation, telle que:

$$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \epsilon_x^{LDA}[\rho(r)] + \epsilon_c^{LDA}[\rho(r)] \quad (II. 45)$$

Où: $\epsilon_x^{LDA}[\rho(r)]$ est fonctionnelle d'échange et $\epsilon_c^{LDA}[\rho(r)]$ est fonctionnelle de corrélation. La partie échange est calculée via la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac [54] (symbolisée par S fait que cette expression fut reprise par Slater) :

$$\epsilon_x^S[\rho(r)] = - \frac{3}{4\pi r_s} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \quad (II. 46)$$

Pour la partie de corrélation, aucune expression analytique explicite de ce type n'est connue. Plusieurs paramétrisations différentes ont été proposées depuis le début des années 1970 ; Barth et Hedin (1972) [55], Vosko et al (1980) [56], et Perdew et Zunger (1981) [57]. Les résultats les plus précis sont basés sur les simulations de Monte-Carlo quantiques de Ceperley et Alder [58]. Rappelons que la LDA permet de décrire seulement l'état fondamental des systèmes électroniques mais pas les états excités. Les largeurs de bande d'énergies interdites des semi-conducteurs et des isolants sont sous-estimées dans cette approximation. Pour certains systèmes à fort effets de corrélations, l'approximation LDA ne permet pas de décrire correctement les

propriétés du système. En particulier, les composés de métaux de transition de type isolants de Mott-Hubbard ou isolants à transfert de charge sont prédits métalliques.

II. 7. 3. 5. 2. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA: Generalized Gradient Approximations) [59,60] apporte une amélioration par rapport à la LDA. Dans l'approximation locale, le potentiel d'échange et de corrélation ne dépend que de la densité ($\vec{r}$) alors que dans l'approximation GGA, le potentiel s'exprime en fonction de la densité électronique locale ($\vec{r}$) et de son gradient $\nabla\rho(\vec{r})$. L'expression du terme échange-corrélation s'écrit dans sa forme générale :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r)|\nabla\rho(r)|]d^3 r \quad (II. 47)$$

Où : $\epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r)|\nabla\rho(r)|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction simultanée de densité inhomogène.

En particulier, il existe plusieurs versions de la GGA : WC (Wu-Cohen) [61] et EV (Engel Vosko) [62], la plus utilisées actuellement en physique du solide est la fonctionnelle PBE de Perdew, Burke et Ernzerhof [63]. Ces méthodes non-empiriques sont simples et précises. L'utilisation de la GGA permet en effet d'accroître la précision des calculs par rapport à la LDA et permet d'améliorer les paramètres de maille des cristaux et les énergies de cohésion. En revanche, en raison de son caractère local, l'amélioration n'est pas toujours systématique. La GGA ne parvient pas à traiter correctement les systèmes caractérisés par des interactions de Van der Walls, liées à des corrélations de longue portée.

II. 7. 3. 5. 3. Approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé (GGA) avec polarisation du spin

Pour les systèmes magnétiques (ceux à couches d, f incomplètes), les densités électroniques dépendent de la polarisation de spin : $\rho_{\uparrow}$ et $\rho_{\downarrow}$ qui représentent respectivement les densités électroniques de spin majoritaire et minoritaire. L'énergie d'échange-corrélation est fonctionnelle de deux densités de spin haut et bas (spin up et spin down) et elle est définie de la manière suivante [64,65]:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho(r) \uparrow, \rho(r) \downarrow] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{LSDA}[\rho(r) \uparrow, \rho(r) \downarrow]d^3 r \quad (II. 48)$$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r) \uparrow, \rho(r) \downarrow] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r) \uparrow, \rho(r) \downarrow, \nabla\rho(r) \uparrow, \nabla\rho(r) \downarrow]d^3 r \quad (II. 49)$$

Avec : $\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$

II. 7. 3. 5. 4. Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

La fonctionnelle de Tran et Blaha [66] notée (MBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs les plus souvent utilisés tel que LDA [54] et GGA [60,61]. Messieurs Tran et Blaha proposent dans leur article publié le 3 Juin 2009 dans *Physical Review Letters*, une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [67], qui a été implémentée dernièrement dans le code WIEN2k. Tran et Blaha [68] ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) [67] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c'est-à-dire le potentiel effectif optimisé (PEO). Ils ont constatés que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées [69]. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Blaha [68] ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses (à cause de leur grande auto-cohérence) telles que les fonctionnels hybrides [70,71] et la méthode GW [72-74]. Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha [68] a la forme suivante :

$$V_{x,\sigma}^{TB-mBJ}(r) = c V_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\alpha}(r)}{\rho_{\alpha}(r)}} \quad (\text{II. 50})$$

Où $\rho_{\alpha}(r)$ est la densité des électrons, $t_{\alpha}(r)$ est la densité de l'énergie cinétique, $V_{x,\sigma}^{BR}(r)$ est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [75] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien crée par le trou d'échange. Avec :

$$V_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} (1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)}) \quad (\text{II. 51})$$

Tandis que le terme $b_{\sigma}(r)$ a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_{\sigma}(r) = \left[\frac{x_{\sigma}^3(r) e^{-x_{\sigma}(r)}}{8\pi\rho_{\sigma}(r)} \right]^3 \quad (\text{II. 52})$$

L'indice σ est la notation de spin.

II. 7. 3. 6. Introduction à la méthode Linéaire des Ondes Planes Augmentées (LAPW)

Dans le but de prédire les propriétés électroniques des matériaux, diverse méthode ont été employées en allant des méthodes classiques aux approches de la mécanique quantique. Ainsi plusieurs méthodes de calcul ont vu le jour, à savoir : Les méthodes empiriques, Les méthodes semi-empiriques et les méthodes de premier principe ou ab initio. Ces dernières demandent beaucoup de temps de calcul, mais leurs avantages c'est qu'ils ne nécessitent aucune donnée expérimentale dans les calculs. En vue de décrire correctement les fonctions d'ondes de l'électron du système étudié, il est nécessaire de choisir un ensemble approprié de fonctions

de base simples avec lesquelles on peut écrire un développement de série de fonctions d'ondes électroniques.

En effet, la résolution des équations de Kohn-Sham nécessite l'utilisation d'un deuxième type d'approximation qui est d'ordre "technique" lié à la mise en œuvre pratique d'un code de calcul (et non à la DFT), et concerne les choix effectués pour simplifier la résolution de ces équations; il s'agit principalement du choix de la base des fonctions d'ondes pour projeter les états mono-électroniques de Kohn-Sham et du choix de la forme du potentiel effectif généré par un nombre infini de noyaux ou d'ions, c.-à-d., le potentiel externe. Les bases de fonctions d'ondes sont répertoriées dans trois types : (1) combinaison linéaire d'orbitales atomiques (linear combination of atomic orbitals "LCAO"), (2) ondes planes augmentées linéarisées (linearized augmented plane waves "LAPW") et (3) ondes planes (plane waves "PW"). De l'autre côté, on pourra citer trois formes du potentiel : le modèle de jellium, la méthode des pseudopotentiels et les méthodes tous électrons. Dans cette partie on ne s'intéresse qu'à la description des approches implémentées dans notre code de calcul "WIEN2k".

II. 7. 3. 7. Méthode des ondes planes augmentées (APW)

La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) [76] est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW). Donc, avant d'entamer cette nouvelle méthode, on commence tout d'abord par un petit rappel sur les différents aspects de la méthode APW et ces motivations dans la méthode LAPW. En 1937, Slater [77,78] a développé une nouvelle méthode APW dans laquelle il a proposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation Muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation, la cellule unité sera divisée en deux types de régions [79]:

- La première région appelé également la région Muffin-Tin (MT) est prise près du noyau atomique, où le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, c'est à dire ils varient fortement, donc, dans cette région qui est définie par des sphères atomiques (S) de rayon R_a , le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales « solution de l'équation de Schrödinger.
- La deuxième région c'est la région interstitielle (I), où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes (**Fig. II. 19**).

La convergence dans cette méthode est contrôlée par un paramètre de « cut-off » $R_{MT} \times K_{max}$ qui est le produit du rayon de la plus petite sphère de muffin-tin (R_{MT}) par l'énergie de coupure de la base d'ondes planes. Cette méthode permet la considération d'un potentiel réaliste (FP = Full Potential) qui ne se restreint pas à la composante sphérique. Contrairement aux méthodes utilisant des pseudo-potentiels, les électrons de cœur sont intégrés dans le calcul. On obtient

ainsi une description correcte des fonctions d'onde près du noyau. C'est la méthode la plus précise, mais elle est lourde en temps de calcul. Cette méthode est implémentée dans le code WIEN2k, développé par Blaha et Schwarz [80] depuis 1990 à l'Institut de Chimie des Matériaux de Vienne.

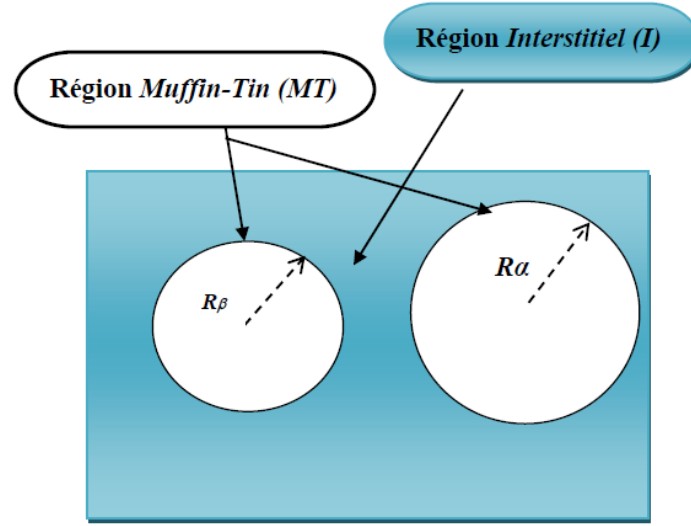


Fig. II. 19. Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques :

Sphères α et β de rayons muffin-tin R_α et R_β respectivement [79].

Alors la fonction d'ondes $\phi(r)$ est de la forme suivante :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 53})$$

- R_α représente le rayon de la sphère MT ;
- r représente les positions à l'intérieur des sphères α et β ;
- Ω est le volume de la maille unitaire ;
- C_G et A_{lm} sont des coefficients du développement ;
- Y_{lm} est le vecteur de l'espace réciproque ;
- K est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (BZ).

$U_l(r)$ est la solution régulière de l'équation de Schrödinger donnée par :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r U_l(r) = 0 \quad (\text{II. 54})$$

E_l est l'énergie de linéarisation et $V(r)$ est le composant sphérique du potentiel dans la sphère. Les fonctions radiales définies par l'équation (II. 54) sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît à la frontière de sphère comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_2 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II. 55})$$

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

Slater [81-83] a justifié l'utilisation de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Par contre les fonctions radiales, sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique avec les valeurs propres E_l . Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de la symétrie du matériau. Le problème présenté dans la relation (II. 55) repose sur la continuité de l'énergie cinétique à la limite de la sphère n'est pas assurée. Ou bien, il est indispensable d'imposer cette difficulté dans la méthode, en définissant les coefficients A_{lm} en fonction des coefficients C_G des ondes planes existant dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont donnés par la relation suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_1 R_\alpha} \sum C_G j_l (|K + G|R_\alpha) Y_{lm}(K + G) \quad (\text{II. 56})$$

j_l est la fonction de Bessel donné par : $j_l = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} j_{l+\frac{1}{2}}(x)$

La méthode APW ainsi construite représente quelques difficultés de calcul, dont celles liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II. 56). Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquels la valeur $U_l(R_\alpha)$ s'annule à la limite de la sphère. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes apparaissent près de l'asymptote. Donc, afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [84] et par Andersen [85].

II. 7. 3. 8. Concept de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

La méthode LAPW constitue l'une des bases les plus précises pour le calcul des propriétés des solides cristallins, et comme nous avons déjà mentionné dans les paragraphes précédents que cette dernière utilise une description du potentiel de type Muffin-Tin et correspond à une amélioration de la méthode APW développée par Andersen [60], Koelling et Arbman [84,86] basé sur l'idée de Marcus.

a. Fonctions de base

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

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r U_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II. 57})$$

Avec ce développement, la forme explicite des fonctions de base est :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 58})$$

B_{lm} sont les coefficients de la dérivée de la fonction radiale par rapport à l'énergie, tel que la A_{lm} pour les fonctions radiale U_l . On remarque que dans la méthode LAPW, on utilise toujours des ondes planes dans la région interstitielle (comme dans la méthode APW), par contre à l'intérieur de la sphère, on utilise des ondes planes linéairement augmentées (LAPW's) qui possèdent plus de liberté variationnelle que les ondes planes augmentées (APW's) dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l par :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + (E - E_l)^2 \quad (\text{II. 59})$$

Où $(E - E_l)^2$: dénote l'erreur quadratique énergétique.

Dans cette méthode, l'erreur introduite dans le calcul de la fonction et l'énergie, est de l'ordre $(E - E_l)_2$ et $(E - E_l)_4$, respectivement. Les ondes planes augmentées linéairement (LAPW) forment une bonne base sous un intervalle d'énergie relativement large. Ainsi que, toutes les bandes de valence peuvent être traitées typiquement avec une seule valeur de E_l . Dans le cas où ceci est impossible, l'intervalle d'énergie peut être divisé en plusieurs fenêtres, où la solution sera obtenue séparément (pour chaque fenêtre).

b. Fenêtres d'énergie multiples

La technique la plus couramment utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre d'énergie en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l [87,88]. Cette technique de traitement est illustrée dans la **Fig. II. 20**. Dans cette procédure, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode LAPW, indépendants, mais simultanément sous le même potentiel. La méthode FP-LAPW est fondée sur le fait que les fonctions $U(r)$ et $U_l(r)$ sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a l'apparition des bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

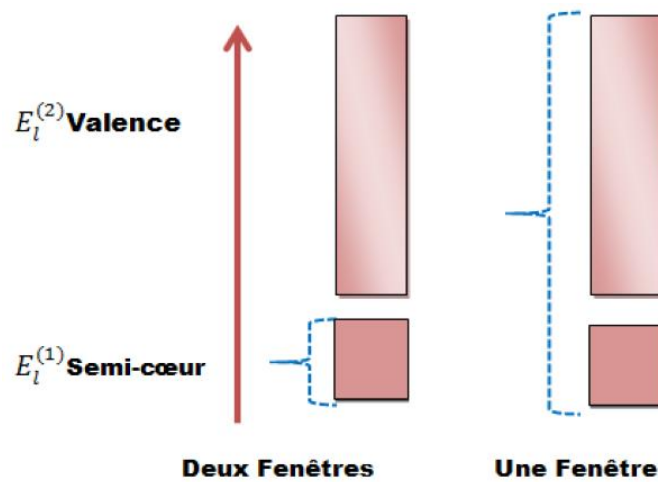
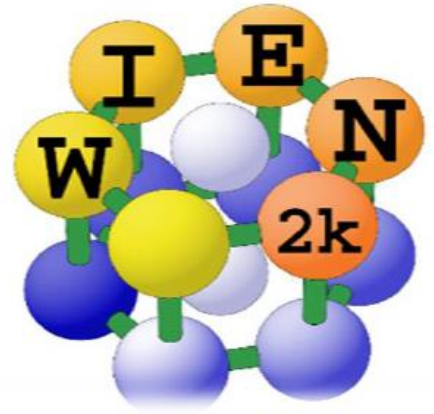


Fig. II. 20. Exemple de fenêtre avec un état semi-cœur ^[88].

II. 7. 3. 9. Avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW

On peut les résumer en quelques points

- En utilisant la méthode LAPW, les énergies des bandes (au K-point donné) sont obtenues avec précision grâce à une seule diagonalisation. Alors que dans l'APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- Le problème d'asymptote (à la frontière de la sphère) ne se pose pas dans LAPW c'est-à-dire suite à l'introduction de la dérivée de la fonction radiale (la continuité) assure le non décuplement des ondes planes et les orbitales locales.
- Les fonctions de base de LAPW ont une grande flexibilité à l'intérieur des sphères, ce qui présente une conséquence de la liberté variable au contraire de l'APW où le paramètre d'énergie est prié fixe au lieu d'être variable.
- Dans la méthode LAPW, le temps de calcul est considérablement réduit et la convergence rapidement atteinte.



II. 7. 3. 10. Code WIEN2k

L'ensemble des calculs présentés dans ce travail ont été réalisés en utilisant le code de modélisation numérique appelé WIEN2k, développé à l'origine en 1990 par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [89]. Il s'agit d'un code de calcul ab initio et il fait partie d'un ensemble de logiciels de simulation numériques. Ce code a permis de traiter avec succès des systèmes supraconducteurs à haute température [90], des minéraux [91], des surfaces des métaux de transition [92] ou encore des oxydes ferro et non magnétiques [93,94].

Dans les années qui suivirent, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Des versions du code Wien original ont été développées (appelées, selon L'année de leur parution, Wien93, Wien95 et Wien97). Nous avons utilisé la version WIEN2k (année 2014) qui a subi une amélioration notable. Le package WIEN2k est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX (LINUX dans notre cas, qui est la version d'UNIX disponible sur les Ordinateurs personnels PC à microprocesseurs Intel). Il est constitué de plusieurs programmes Indépendants qui exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se Basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Plusieurs propriétés des matériaux Peuvent être calculées avec ce code, la structure de ce code est constituée de plusieurs sous-programmes indépendants, liés par un script de type C-Shell permettant d'effectuer des calculs auto-cohérents (**Fig. II. 19**). Avant de commencer chaque calcul, certains fichiers d'entrée doivent être créés. Parmi eux, le "case.struct" est le fichier d'entrée maître qui contient tous les détails de la structure tels que les paramètres de maille, les positions des atomes à l'intérieur de la cellule, le type de réseau, le nombre atomique de chacun des atomes et le groupe d'espace, cette étape est nommée par l'initialisation.

II. 7. 3. 10. 1. Initialisation

Après avoir généré le fichier "case.struct", plusieurs commandes doivent être appelées pour générer d'autres fichiers d'entrée nécessaires à l'exécution d'un calcul auto-cohérent (SCF) (self-consistent filed). Et une initialisation doit être effectuée pour exécuter certains programmes auxiliaires qui génèrent :

- **NN** : c'est un programme qui calcule les distances entre les plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée et qui aide à déterminer le rayon atomique, et vérifie le chevauchement des sphères muffin tin.
- **SGROUP** : ce programme nous aide à déterminer le groupe d'espace ainsi que tous les groupes ponctuels des sites non-équivalents et produit un nouveau fichier structural «case.struct-sgroup » avec le type de réseau approprié.
- **SYMMETRY** : Ce programme génère les opérations de symétrie du groupe d'espace et les écrits dans le fichier « case.struct_st ». En outre, il détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques sphériques en fichier « case.in2_st ».
- **LSTART** : est un programme qui génère les densités atomiques qui seront utilisées par « dstart » et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande (c'est-à-dire on choisit le potentiel d'échange-corrélation, par exemple,

LSDA, GGA). De plus ce programme demande l'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du cœur de ceux de valence.

- **KGEN** : il génère une maille de points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B). Ce nombre de points K est écrit dans le fichier « case.klist »
- **DSTART** : ce programme il produit la densité électronique de départ par superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

II. 7. 3. 10. 2. Calcul auto-cohérent

Dans un second temps, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées au cours d'un cycle auto cohérent (ou self-consistent, noté SCF). Ce cycle est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence (sur l'énergie, la densité de charge, les forces, etc...) soit atteint. Un second ensemble de sous programmes est alors utilisé :

- **LAPW0** : calculer le potentiel comme étant la somme du potentiel de Coulomb VC et du potentiel d'échange et corrélation V_{xc} à partir de la densité.
- **LAPW1** : trouver les bandes de valences, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2** : calcule les densités de valence pour les vecteurs propres ainsi que l'énergie de Fermi.
- **LCORE** : calcule les états et les densités de cœur.
- **MIXER** : Effectue le mélange les densités d'électrons du cœur, des états de semi-cœur et des états de valence afin de générer la densité d'entrée pour l'itération suivante. Par conséquent, la densité d'entrée et de sortie seront mélangées et le critère de convergence sera vérifié.

II. 7. 3. 10. 3. Détermination des propriétés

Une fois le calcul auto-cohérent du cycle SCF est achevé, plusieurs propriétés peuvent être déterminées, parmi lesquelles : les propriétés structurales, magnétiques, la structure de bandes, la densité d'états, la densité de charge et les propriétés élastiques et thermodynamique...etc.

L'utilisation des différents programmes du WIEN2k sont présentés dans l'organigramme suivant (**Fig. II. 21**).

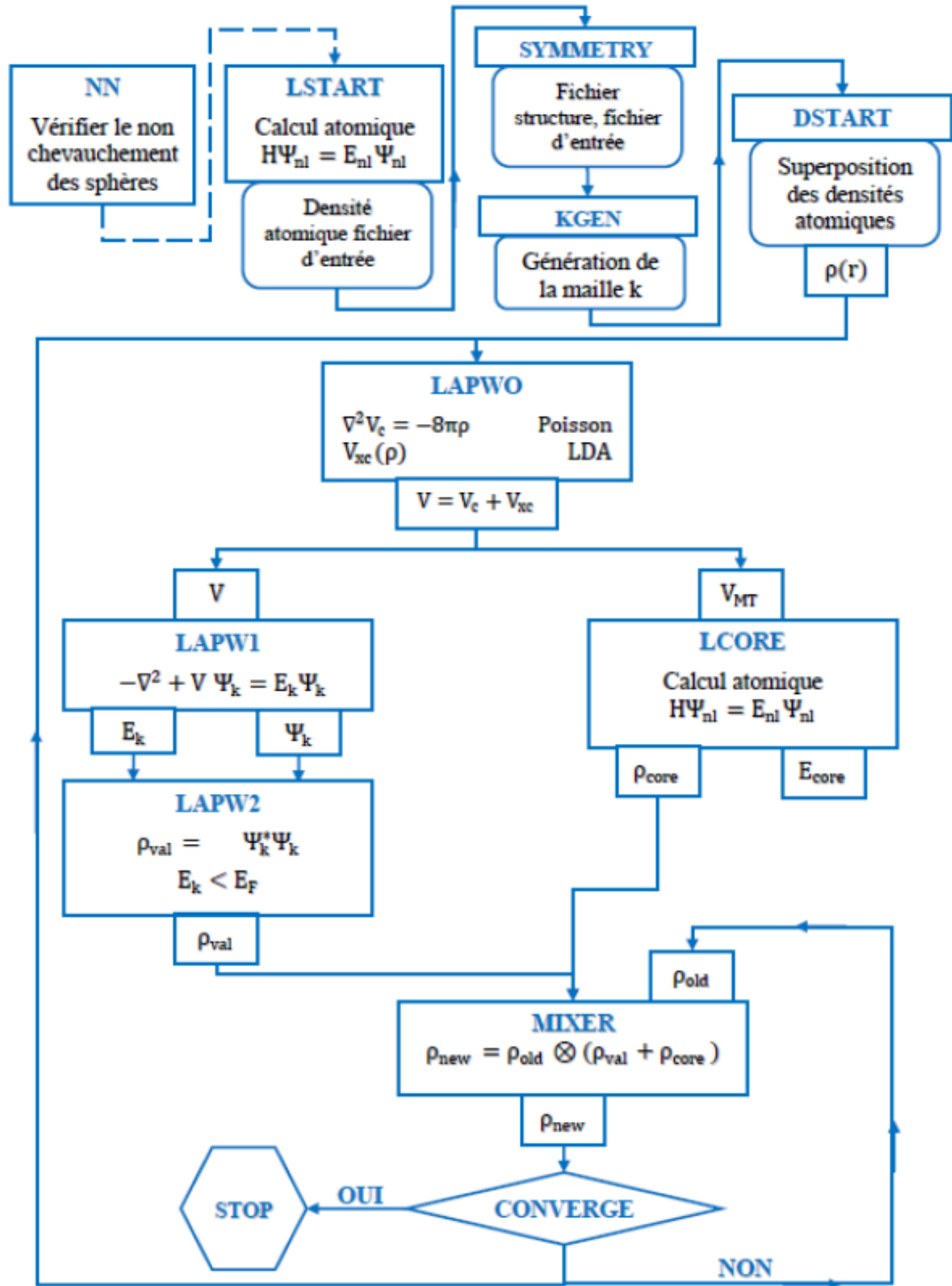


Fig. II. 21. Organigramme du code WIEN2k [94].

II. 8. Modélisation de la thermoélectricité

La théorie de transport traite le flux des charges et le flux de chaleur qui passent à travers un matériau solide sous l'effet d'un champ externe (champ électrique et/ou gradient de température). Elle a prouvé sa validité dans de nombreuses applications, ou les coefficients de transport calculés peuvent être facilement comparés avec les résultats expérimentaux.

II. 8. 1. Équation de Boltzmann

Du point de vue pratique, force est de constater qu'il est extrêmement difficile d'aller au-delà de la DFT tout en gardant le temps de calcul suffisamment court. Nous sommes donc amenés à décrire la réponse des électrons de Kohn Sham plutôt que celle du système réel.

Il y a deux approches, à savoir la théorie de transport semi-classique de Boltzmann et la théorie de Green-Kubo. La première considère les effets des diverses diffusions dans les mécanismes des propriétés de transport, en termes de temps de relaxation. La seconde concerne les coefficients de transport de la fonction de corrélation du flux du courant ou de la chaleur.

II. 8. 2. Fondement de la théorie semi-classique de transport

L'équation de transport de Boltzmann dans l'approche semi-classique est basée sur la solution approximative de la fonction de distribution semi-classique $f_n(r, k, t)$ qui dépend de la bande n et du vecteur d'onde k qui décrivent les nombres quantiques des états électronique. Elle représente la probabilité de trouver une particule dans la région $(r, r+dr)$ et $(k+dk)$ au temps t . Dans un lap de temps dt un certain nombre d'électrons entrent et sortent de l'élément, cela est dû à la diffusion des électrons par les phonons, les impuretés, l'expression devient :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial f_{\text{diff}}}{\partial t} + \frac{\partial f_{\text{champ}}}{\partial t} + \frac{\partial f_{\text{coll}}}{\partial t} \quad (\text{II. 60})$$

A l'équilibre la dérive de la fonction de distribution est nulle.

$$\frac{\partial f_{\text{diff}}}{\partial t} + \frac{\partial f_{\text{champ}}}{\partial t} = -\frac{\partial f_{\text{coll}}}{\partial t} \quad (\text{II. 61})$$

II. 8. 3. Approximation du temps de relaxation

Le temps de relaxation du système signifie que la fonction de distribution ne dépend pas de la configuration du système à des instants antérieurs, ou en d'autres termes que toute l'information est perdue dans les collisions. Le terme de collision qui a pour effet de ramener le système vers un état d'équilibre (état stationnaire) contient les informations sur la diffusion des électrons.

Le système est décrit par l'introduction de la distribution de Fermi-Dirac $f(r, k, t)$ qui tend vers $f^0(r, \epsilon)$ dans le cas stationnaire.

$$f(r, k, t) \rightarrow f^0(r, k, t) = \frac{1}{1 + e^{\frac{\epsilon - \mu(r)}{k_B T}}} \quad (\text{II. 62})$$

Le nombre de particule dans chaque élément de volume $f d\Omega$ relaxe vers $f^0 d\Omega$, on a alors :

$$(f(t + dt) - f^0) = (f(t) - f^0)(1 - \frac{dt}{\tau(r,k)}) \quad (\text{II. 63})$$

Où $\frac{dt}{\tau(r,k)}$ est la probabilité qu'un électron subisse une collision pendant une période dt . A

l'équilibre :

$$\frac{f-f^0}{\tau(r,k)} = - \frac{df}{dt_{\text{coll}}} \quad (\text{II. 64})$$

L'équation de Boltzmann que l'on doit résoudre est obtenue à partir des deux relations (II. 63) et (II. 64). Les électrons de Kohn-Sham voient un potentiel périodique, qui est repérés par un indice de bande n et un vecteur $\vec{k}$. En se plaçant dans une approximation semi-classique.

$$\frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \vec{v} + \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} \vec{F} = \frac{f-f^0}{\tau(r,k)} \quad (\text{II. 65})$$

La dynamique des électrons est donnée par :

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -e [\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}] = \vec{F} \quad (\text{II. 66})$$

En généralisant l'équation (II. 65) à n bandes :

$$\vec{v}_k^n \frac{\partial f}{\partial T} \vec{v}_k^n T + \frac{\partial f}{\partial \vec{k}} (-e [\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}]) = \frac{f-f^0}{\tau(r,k)} \quad (\text{II. 67})$$

Pour un champ magnétique nul, les expressions de la densité de courant électrique et thermique sont :

$$\vec{J} = \frac{1}{v} \sum_{nk} e^2 \frac{\partial f^0}{\partial \mu} \{ \tau(\vec{k}) \vec{v}_k^n \vec{E} \} \vec{v}_k^n + \frac{1}{v} \sum_{nk} -e (\epsilon_n^k - \mu) \frac{\partial f^0}{\partial \mu} \{ \tau(\vec{k}) \vec{v}_k^n \frac{\vec{v}_k^n T}{T} \} \vec{v}_k^n \quad (\text{II. 68})$$

$$\vec{Q} = \frac{1}{v} \sum_{nk} -e (\epsilon_n^k - \mu) \frac{\partial f^0}{\partial \mu} \{ \tau(\vec{k}) \vec{v}_k^n \vec{E} \} \vec{v}_k^n + \frac{1}{v} \sum_{nk} (\epsilon_n^k - \mu)^2 \frac{\partial f^0}{\partial \mu} \{ \tau(\vec{k}) \vec{v}_k^n \frac{\vec{v}_k^n T}{T} \} \vec{v}_k^n \quad (\text{II. 69})$$

En posant $\Xi(\epsilon)$ comme étant une distribution de transport :

$$\Xi(\epsilon) = \sum_{nk} \{ \tau(\vec{k}) \vec{v}_k^n \vec{E} \} \vec{v}_k^n \delta(\epsilon_n^k - \mu) \quad (\text{II. 70})$$

Le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique ainsi que la conductivité thermique s'écrivent :

$$\sigma = (e^2) \int d\epsilon \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \mu} \right) \Xi(\epsilon) \quad (\text{II. 71})$$

$$S = e K_B \sigma^{-1} \int d\epsilon \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \mu} \right) \Xi(\epsilon) \frac{\epsilon - \mu}{K_B T} \quad (\text{II. 72})$$

$$k_0 = K_B^2 T \int d\epsilon \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \mu} \right) \Xi(\epsilon) \left(\frac{\epsilon - \mu}{K_B T} \right)^2 \quad (\text{II. 73})$$

Les méthodes de calcul de l'énergie totale que nous appelons désormais méthode ab-initio sont les plus importantes pour nous par ce qu'elles remplissent un rôle majeur : prédire la stabilité, la géométrie, les propriétés électroniques, optiques, mécaniques et thermodynamique. Il est en effet indispensable de bien connaître le cadre d'application des théories avant de pouvoir

s'appuyer sur leurs résultats. Il est apparu que les méthodes envisagées pour cette étude étaient a priori compatible avec les systèmes que nous souhaitons étudier (simple pérovskite et les pérovskites en couches)

II. 9. Conclusion

Les différences de comportement entre un isolant, un semi-conducteur et un conducteur s'expliquent selon la façon dont les bandes d'énergie sont réparties. Les propriétés électroniques du solide dépendent donc essentiellement de la répartition des électrons dans les bandes de valence et de conduction, ainsi que de la valeur du gap : dans le cas des isolants, les deux bandes sont séparées par un gap important. Pour les conducteurs, le gap n'existe pas et la bande de conduction se superpose à une partie de la bande de valence. Pour les semi-conducteurs, ces propriétés sont réglables et ajustables soit par dopage soit par le contrôle de la fraction molaire dans le cas des alliages, et ceci augmente l'éventail de choix de matériaux selon l'application désirée. Nous avons présenté, aussi, dans ce chapitre la méthodologie qui nous servira tout au long de ce travail. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Sa mise en œuvre est faite à l'aide du code de calcul WIEN2k. Comme nous l'avons vu dans l'exposé de ce chapitre, cette méthode nécessite un certain nombre d'approximations pour la rendre pratique dans la majeure partie des simulations. Certaines de ces approximations sont peu contrôlables durant les calculs comme le maillage de la première zone de Brillouin ou la taille de la base d'onde. Aujourd'hui, les méthodes de calcul constituent un formidable outil dans l'étude d'un matériau, soit en justifiant ou en complétant les informations fournies par l'expérience, soit en anticipant sur de nouvelles propriétés jusque-là inexplorées. C'est ce que nous constaterons au cours des prochains chapitres. Il reste maintenant d'appliquer ces approches sur une série de matériaux qui seront présentés dans la partie suivante.

CHAPITRE 3

PRÉSENTATION DES MATÉRIAUX PÉROVSKITES : ARCHITECTURE ATOMIQUE ET ÉLABORATION

III .1. Introduction

L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite ABO_3 , depuis plus de quatre décennies, résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. Les modifications de ces éléments entraînent un changement des propriétés intrinsèques du matériau laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés physiques (isolants, semi-conducteurs, conducteurs ioniques, métalliques et supraconducteurs) en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B. La compréhension, la recherche et l'exploitation des propriétés ferriques des oxydes de type pérovskite [95] fascinent ainsi les chimistes et physiciens, et reste à nos jours un sujet important dans la science des matériaux pour des raisons non seulement d'études fondamentales, mais également de leurs applications technologiques tant actuelles que potentielles dans la conception des capteurs, des convertisseurs d'énergie, et des systèmes de stockage de données. La pérovskite est à la base le nom d'un oxyde minéral composé de calcium et de titane de formule $CaTiO_3$, mais est également devenu le nom générique des cristaux ABO_3 possédant la même structure mère. De nombreux oxydes fonctionnels cristallisent dans cette structure pérovskite.

Le $SrRuO_3$, synthétisé par la méthode de préparation des poudres, peut présenter une phase caractérisée par un empilement spécifique des plans atomiques de stœchiométrie $SrO(SrRuO_3)_2$, avec deux plans SrO adjacents (séquence d'empilement : $SrO-RuO_2-SrO-SrO-RuO_2$ le long de la direction (001)). Cette phase découverte pour la première fois par Ruddlesden et Popper [96,97] a été par la suite identifiée sur d'autres pérovskites avec une formule chimique $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, une telle structure peut être stable pour certaines pérovskites, avec $n = 1, 2$ ou 3 . Les oxydes pérovskites de type La_2CuO_4 ($n = 1$) et leurs solutions solides ont été intensivement étudiés [98] pour leur supraconductivité à haute température (HTSC). La stabilité de la phase RP sur les pérovskites de type $A^{+2}B^{+4}O_3$ a été abordée par Aleksandrov [99]. Certaine pérovskite de cette classe ne présente jamais les phases RP stable comme c'est le cas par exemple $BaTiO_3$. La tendance de stabilité dégagée pour ces phases est que plus il y a de plans SrO , plus la phase RP est stable. Par conséquent les structures correspondantes à $n = 2$ seraient les plus stables tandis que celles pour $n = 1$ seraient les moins stables. Dans cette section nous allons montrer les ressemblances structurales entre Sr_2RuO_4 et les cuprates, pour ensuite poursuivre avec les propriétés de bases du matériau telles que sa dimensionnalité et son anisotropie.

III. 2. Structure de la pérovskite

III. 2. 1. Pérovskite simple

De manière générale, la maille cristalline de base d'une pérovskite ABO_3 est cubique (**Fig. III. 1**). Elle est composée d'octaèdres formés de 6 anions d'oxygène, les cations alcalino-terreux sont situés au sommet d'un cube (coordination 12) et les cations de transition B au centre (coordination octaédrique). Un nombre important d'exceptions sont connues, celles-ci présentent des structures voisines plus ou moins distordues. La description $(A^{II}B^{IV}O_3)$ correspond à la composition de référence $CaTiO_3$ dont la structure est orthorhombique. Cependant, des compositions $A^IB^VO_3$, $A^{II}B^{IV}O_3$ et $A^{III}B^{III}O_3$ sont également connues depuis longtemps [100, 101] ainsi que leurs solutions solides $A(B'_{1-x}B''_x)O_3$, $(A'_{1-x}A''_x)BO_3$, $(A'_{1-x}A''_x)(B'_{1-y}B''_y)O_3$. Une structure identique à la structure pérovskite est également trouvée dans quelques matériaux et alliages de compositions A_3BX ou XBA_3 , A et B sont habituellement des atomes métalliques et X est un anion ou un élément représentatif (C, N, B, O,...). Ces phases sont appelées les antis-pérovskites (ou pérovskites-inverses), citons Na_3OCl , Ga_3GeO [102].

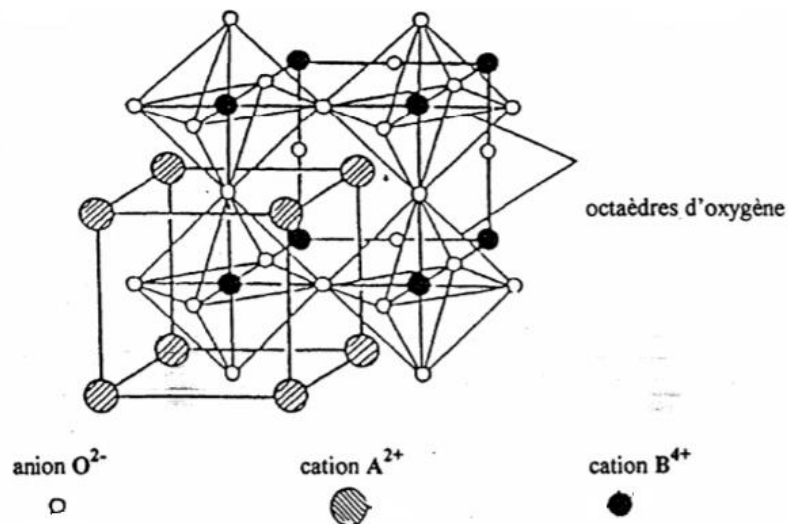


Fig. III. 1. Schéma de la structure pérovskite idéale [100].

Il existe de multiples combinaisons possibles, notamment selon la valence des cations utilisés. On peut avoir des combinaisons I-V comme $KNbO_3$, II-IV comme $SrCoO_3$ ou bien III-III comme $LaCoO_3$. D'autres combinaisons sont encore possibles en remplaçant l'oxygène par un autre anion comme, par exemple, le soufre ou le fluor. Bon nombre des matériaux ABO_3 acceptent des sous-stœchiométries plus ou moins importantes qui se traduisent par des lacunes sur les deux sites cationiques mais aussi sur le site anionique. Cette caractéristique unique permet d'atteindre des états de valence mixte qui confèrent aux composés pérovskites des propriétés physiques ou chimiques remarquables. En jouant sur les combinaisons cationiques ou sur la non-stœchiométrie, on peut synthétiser à volonté de nouveaux matériaux pérovskites

avec des propriétés physiques toujours plus intéressantes. Les pérovskites les plus connues sont BaTiO_3 , CaTiO_3 , SrTiO_3 et $(\text{Pb,Sr})\text{TiO}_3$ qui sont utilisées principalement comme diélectriques pour la fabrication de condensateurs multicouches, de thermistances, de transducteurs, etc.

Les transitions de phase des pérovskites lorsque la température varie sont bien connues. On peut citer le cas d'école BaTiO_3 qui est cubique à haute température et qui devient successivement quadratique puis orthorhombique et enfin rhomboédrique lorsque la température diminue [103]. Dans la phase cubique, le seul degré de liberté est le paramètre de maille alors que toutes les coordonnées atomiques sont fixées par symétrie. On se ramène généralement à deux représentations distinctes mais équivalentes qui diffèrent par le choix de l'origine de la maille (**Fig. III. 2– (a)**). Si l'atome A est choisi comme origine, les atomes d'oxygène occupent les centres des faces du cube (**Fig. III. 2– (a)**). Si l'origine de la maille est un atome B, les atomes d'oxygène sont situés au milieu de chacune des arêtes ((**Fig. III. 2– (b)**)). Les coordonnées cartésiennes réduites dans ces deux représentations de la structure pérovskite cubique sont données dans **Tableau III. 1**. Du point de vue structural, les deux représentations sont reliées par une translation de vecteur $(1/2, 1/2, 1/2)$.

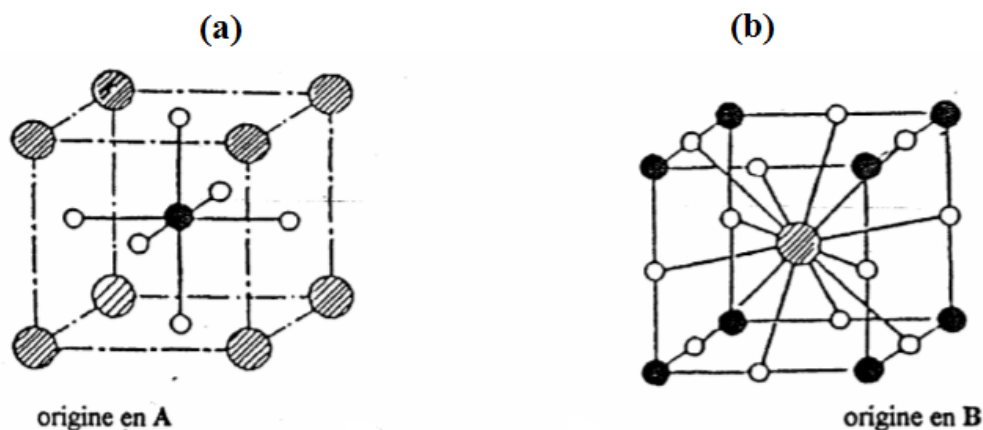


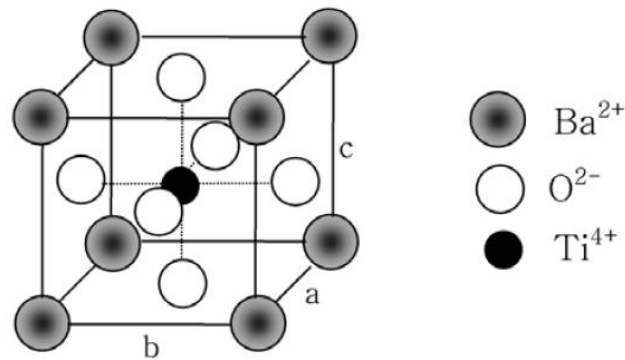
Fig. III. 2. Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3 [100].

Tableau III .1. Positions atomiques dans la phase cubique pérovskite $Pm3m$.

Origine A	Origine B
A (0, 0,0)	B (0, 0,0)
B (0.5, 0.5, 0.5)	A (0.5, 0.5, 0.5)
O ₁ (0, 0.5, 0.5)	O ₁ (0.5, 0, 0)
O ₂ (0.5, 0,0.5)	O ₂ (0, 0.5, 0)
O ₃ (0.5, 0.5, 0)	O ₃ (0, 0, 0.5)

III. 2. 1. 1. Titanate de baryum (BaTiO₃)**III. 2. 1. 2. Structure cristalline de BaTiO₃**

Le titanate de baryum cristallise dans la structure pérovskite. Celle-ci, de motif ABO₃, est composée d'un réseau tridimensionnel de cations Bⁿ⁺ ($3 \leq n \leq 6$) formant avec les anions O²⁻ des octaèdres BO₆ liés par leurs sommets, et de cations A^{m+} ($1 \leq m \leq 3$) occupant les sites dodécaédriques. Dans le cas idéal, à haute température, BaTiO₃ est de structure pérovskite cubique. BaTiO₃ est de groupe d'espace Pm3m : les cations Ti⁴⁺ sont situés au centre de la maille unitaire, les cations Ba²⁺ aux sommets du cube et les anions O²⁻ au centre des faces (**Fig. III. 3**).

**Fig. III. 3.** Structure cristalline cubique de BaTiO₃ [100].

La maille unitaire admet un centre de symétrie, interdisant un vecteur de polarisation spontanée. Le moment dipolaire macroscopique est donc nul, mais Ti⁴⁺ étant très mobile dans l'octaèdre, la polarisabilité d'orientation est forte. A la température de Curie de 120°C, les ions Ti⁴⁺ sont tous dans des positions d'équilibre au centre de leur octaèdre. Lorsque la température diminue, ces ions passent d'une position énergétiquement favorable à une autre, en dehors du centre de l'octaèdre. Ces changements induisent une modification des paramètres de maille et donc de la phase cristalline de BaTiO₃. A température ambiante, le titanate de baryum est de structure quadratique (**Fig. III. 4**).

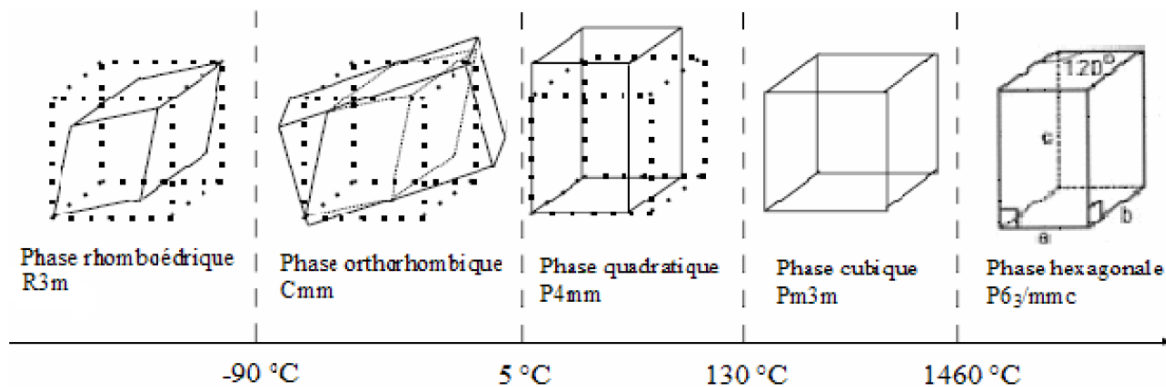


Fig. III. 4. Transitions de phases successives de BaTiO_3 [100].

En effet, Le BaTiO_3 présente, à une température supérieure à 120 °C, une symétrie cristalline cubique. Cette phase centrosymétrique est non polaire. Pour des températures inférieures à 120 °C, les atomes constituant la maille élémentaire se déplacent le long de la direction cristallographique (001). La symétrie du cristal devient ainsi quadratique. On dit aussi qu'elle est tétragonale. La non superposition des barycentres des charges positives et négatives entraîne l'apparition de dipôles permanents selon l'axe (001). Cette phase est dite polaire. En fait, les dipôles électriques sont tous orientés dans la même direction à l'intérieur d'un domaine ferroélectrique, séparé de ses voisins par des parois. Un cristal ferroélectrique a un moment dipolaire global qui est la résultante des moments dipolaires de tous les domaines et donc de toutes les mailles.

La température de transformation structurale entre les phases quadratiques et cubiques du BaTiO_3 est appelée température de Curie (T_c). Elle sépare l'état ferroélectrique ($T < T_c$) de l'état paraélectrique ($T > T_c$) pour lequel le matériau a le comportement d'un diélectrique quasi-linéaire. La température de Curie dépend du composé. Selon les ferroélectriques, deux approches principales ont été développées afin d'expliquer le mécanisme fondamental de la transition : le mécanisme de type « displacif » et celui de type « ordre-désordre ». Dans le cas du BaTiO_3 , le mécanisme est de type « displacif ». La transition correspond à un déplacement des ions dans la maille élémentaire. Les dipôles permanents n'existent donc que pour la symétrie quadratique.

Concernant le mécanisme de type « ordre-désordre », les mailles du cristal possèdent des moments dipolaires dans toutes les phases. Ceux-ci sont aléatoirement désordonnés dans l'état paraélectrique. En revanche, leur alignement suivant des directions privilégiées, lorsque la température diminue, est à l'origine de l'apparition d'une polarisation spontanée au sein du

matériau. Pour le BaTiO₃ dans l'état ferroélectrique, la polarisation de chaque domaine est orientée au hasard. Sous l'effet d'un champ électrique extérieur, les dipôles s'alignent selon la direction du champ et les parois de domaines se déplacent. Les cristaux ferroélectriques présentent une variation non linéaire de la polarisation en fonction du champ électrique (**Fig. III. 5**).

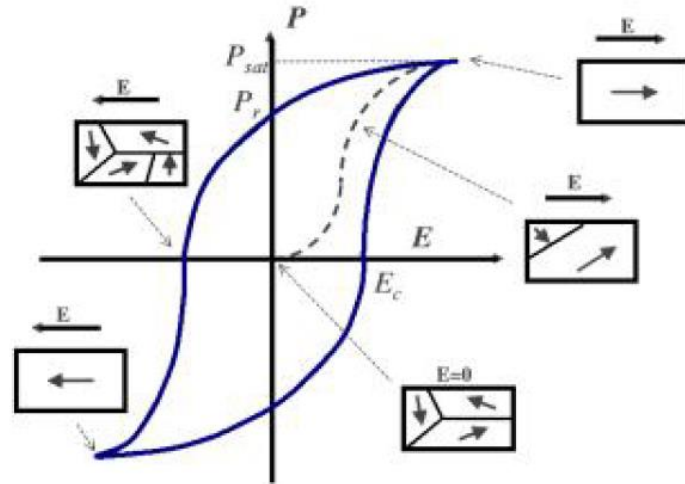


Fig. III. 5. Cycle d'hystérésis de polarisation en fonction du champ appliqué [101].

A partir d'un état initial où le moment électrique global est nul, la courbe de première polarisation, en pointillés sur la **Fig. III. 5**, atteint une valeur de saturation P_{sat} . Tous les domaines sont alors orientés dans le sens du champ. Quand l'amplitude du champ électrique diminue, il subsiste une direction privilégiée des dipôles qui se traduit par une polarisation rémanente P_r à $E = 0$. Pour annuler la polarisation, il est nécessaire d'appliquer un champ de sens opposé et d'intensité E_c . Il s'agit du champ coercitif. Lorsque le processus se poursuit, la courbe devient une boucle d'hystérésis. Les caractéristiques P_{sat} , P_r et E_c dépendent de la nature du composé. En phase quadratique ($T < T_c$), on peut distinguer deux principales valeurs de la permittivité : ϵ_c et $\epsilon_a = \epsilon_b$, a et b représentent les deux axes de la base de la maille cristalline, et c celui dirigé dans le sens de son épaisseur. Dans le cas des matériaux polycristallins, la valeur de la permittivité mesurée correspond à la superposition des composantes relatives à chacun de ces trois axes. Les ferroélectriques sont donc anisotropes et leurs caractéristiques diélectriques sont maximales suivant l'axe c de la maille. Les variations de la constante diélectrique ϵ et de la tangente de pertes $\tan(\delta)$ en fonction de la température, pour une céramique polycristalline de BaTiO₃, sont données sur la **Fig. III. 6**.

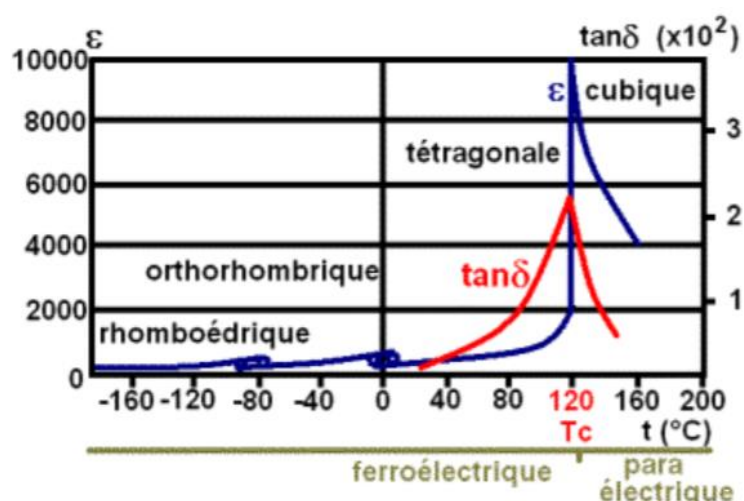


Fig. III. 6. Évolution de la structure du BaTiO₃ et de ses caractéristiques diélectriques en fonction de la température [101].

Au niveau de la température de Curie, nous observons un pic de la permittivité qui s'accompagne malheureusement d'une augmentation de la tangente de pertes.

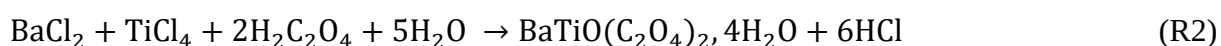
III. 2. 1. 3. Synthèse de BaTiO₃

Les premiers travaux sur la synthèse du titanyl oxalate de baryum BaTiO(C₂O₄)₂ ont été réalisés par Pechard et al. [104]. Ils ont obtenu directement l'oxalate par précipitation à partir de solutions de chlorure de baryum et d'oxychlorure de titane en présence d'acide oxalique (agent précipitant) selon la réaction (équation R1):



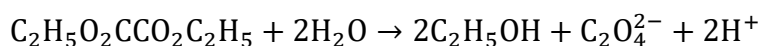
Cet oxalate mixte est ensuite décomposé thermiquement (600-800°C) dans une seconde étape pour former le titanate de baryum.

En 1956, Clabaugh et al. [105] ont proposé un procédé pour la synthèse du titanyl oxalate de baryum mixte à partir de BaCl₂, TiCl₄ et de l'acide oxalique H₂C₂O₄ selon la réaction (équation R2):



Des résultats similaires ont également été rapportés par d'autres auteurs [106, 107].

Kim et al. [108] ont synthétisé le titanyl oxalate de baryum en utilisant un oxalate de diéthyl comme agent précipitant et BaCl₂ et TiCl₄ comme source du baryum et du titane respectivement. La solution résultante est chauffée dans un bain-marie à 65°C pour permettre la décomposition de l'oxalate de diéthyl et la formation du titanyl oxalate de baryum selon les réactions suivantes (équations R3) :



Après filtration, lavage à l'éthanol pur et séchage, le titanyl oxalate de baryum est calciné à 850°C sous air pendant 2 heures. La poudre BaTiO_3 obtenue cristallise dans une structure quadratique de taille de grains d'environ 200 nm.

TiCl_4 étant très réactif vis-à-vis de l'air et difficile à manipuler, de nombreux auteurs l'ont remplacé par TiOCl_2 , plus simple d'utilisation. Par exemple, Jung et al. [109] ont synthétisé le titanyl oxalate de baryum à partir des précurseurs suivants : BaCl_2 et TiOCl_2 en présence d'acide oxalique comme agent précipitant (équation R4):



Ces auteurs, par contrôle du lavage de l'oxalate, ont montré qu'une importante concentration d'impuretés telles que H^+/Cl^- permettrait de stabiliser la forme cubique de l'oxyde final et par conséquent de limiter sa taille de grains à environ 100 nm.

Guillemet et al. [110] ont mis au point une technique de synthèse du titanyl oxalate de baryum en utilisant BaCl_2 et TiCl_3 en présence d'acide oxalique. Les chlorures métalliques sont dissous dans l'eau puis versés dans un milieu contenant l'acide oxalique en milieu éthanoïque. Un bullage d'air est utilisé dans le milieu réactionnel afin d'oxyder les ions Ti^{3+} en Ti^{4+} . Après murissement, centrifugation, lavage et séchage, l'oxalate est calciné sous air à 850°C pendant 4 heures. La poudre BaTiO_3 ainsi obtenue présente une structure cubique avec une taille de grains légèrement inférieure à 100 nm. Par cette voie, les auteurs ont montré qu'il était facile d'obtenir une poudre dopée lanthane $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ en substituant stoechiométriquement BaCl_2 par LaCl_3 . L'oxyde de structure cubique présente ainsi une taille de grains de l'ordre de 50 nm. Ianculescu et al. [111] ont étudiés l'influence de la nature du solvant lors de la coprecipitation sur les caractéristiques des oxalates et oxydes. L'utilisation de l'eau comme solvant dans le milieu réactionnel conduit à la formation d'oxalates présentant de larges agglomérats d'environ 10 μm et de structures lamellaires. Le phénomène de murissement d'Ostwald permet d'expliquer facilement ce fort grossissement des particules en solution aqueuse. Après calcination à 850°C sous air, les oxydes présentent exactement la même morphologie. Par contre, l'utilisation de l'éthanol comme solvant conduit à la formation d'oxalates, qui, après calcination, sont constitués de petites particules d'environ 100 nm, uniformes en taille et en forme (**Fig. III. 7**).

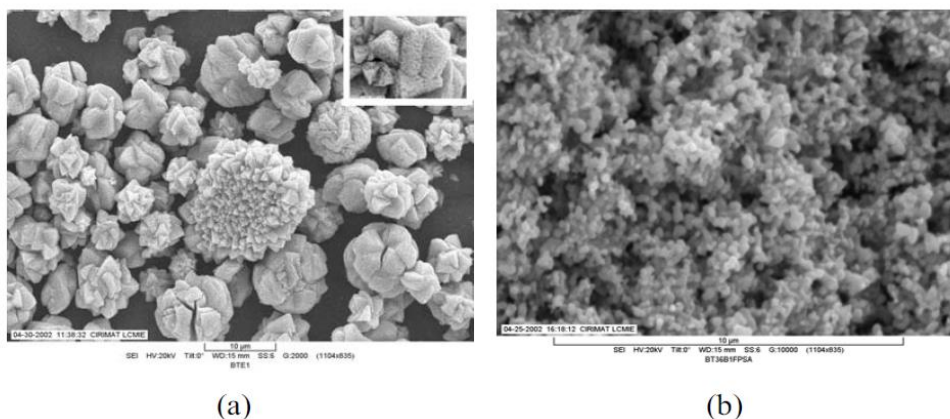
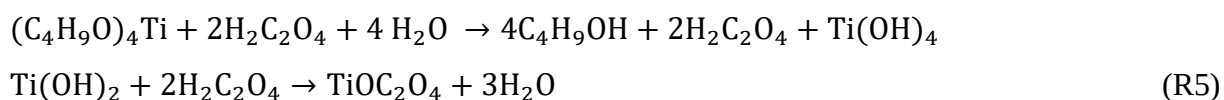
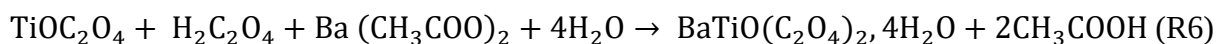


Fig. III. 7. Images MEB des poudres d'oxydes de BaTiO₃ obtenues à partir de précurseurs oxalates synthétisées dans l'eau (a) et dans l'éthanol (b) ^[111].

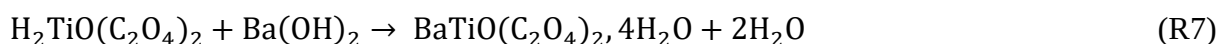
Des précurseurs différents, autres que les chlorures, peuvent être utilisés pour synthétiser le titanyl oxalate de baryum. Simon-Seveyrat et al. **[112]** ont utilisé Ti(OC₄H₉)₄, l'acétate de baryum Ba(CH₃COO)₂ en présence d'acide oxalique. Dans un premier temps, Ti(OC₄H₉)₄ réagit avec l'acide oxalique pour former l'hydroxyde correspondant Ti(OH)₄ qui réagit ensuite avec l'acide oxalique pour former TiOC₂O₄ (équation R5) :



L'acétate de baryum est ensuite ajouté lentement dans le milieu de réaction et le titanyl oxalate de baryum se forme selon la réaction suivante (équation R6):



L'oxalate est ensuite calciné sous air, 10 heures à 650°C et 4 heures à 850°C. Cette technique permet de synthétiser des poudres de BaTiO₃ de structure cubique avec une taille de grains de 150 nm. Kholam et al. **[113]** ont proposé une autre méthode de coprecipitation pour la synthèse de BaTiO₃ (**Fig. III. 8**). Une solution isopropanolique de tetrabutoxyde de titane Ti(OBu)₄ est versée dans une solution aqueuse d'acide oxalique et le composé H₂TiO(C₂O₄)₂ est formé. Une suspension d'hydroxyde de baryum Ba(OH)₂ dans un mélange isopropanol et eau distillée est ensuite ajoutée dans la solution. L'oxalate se forme selon la réaction chimique (équation R7):



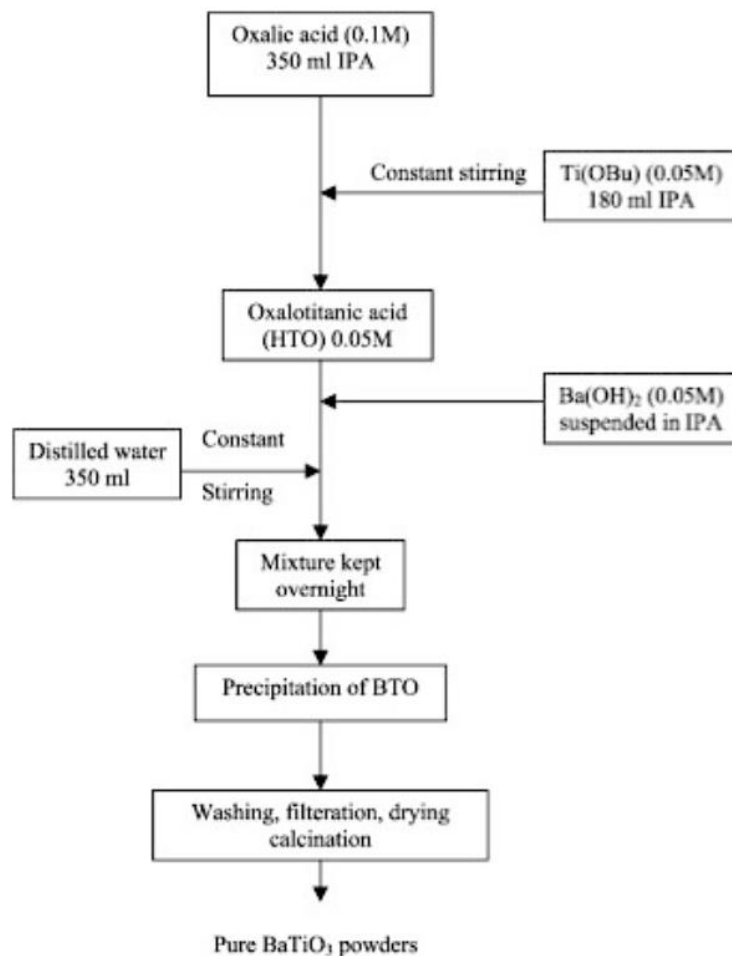


Fig. III. 8. Méthode de synthèse du titanate de baryum selon Khollam ^[113].

L'oxalate est ensuite lavé, filtré, séché et calciné à 750°C sous air pendant 4 heures. La poudre d'oxyde obtenue, de morphologie sphérique, présente une structure cubique avec une taille de grains de 100 nm. La décomposition thermique de l'oxalate sous air a été étudiée par différents auteurs. Jung et al. [114] ont mis en évidence la formation de BaCO₃ et TiO₂ par le biais de la phase intermédiaire Ba₂Ti₂O₅CO₃(CO₂) formée lors de la calcination de l'oxalate entre 450 et 600°C. De plus, si la température de décomposition est inférieure à 700°C, l'oxyde BaTiO₃ n'est pas formé. L'augmentation de la température de décomposition du titanyl oxalate de baryum se traduit logiquement par une augmentation de la taille des particules de la poudre. Shut et al. [115] ont montré qu'une augmentation de la température de calcination de 800 à 1150°C provoque un grossissement de l'oxyde de 68 nm à 2 µm et s'accompagne d'une transition de phase structurale cubique-quadratique.

Wada et al. [116] ont étudié la décomposition thermique de l'oxalate sous atmosphère contrôlée. Lors d'une première étape, le titanyl oxalate de baryum BaTi(C₂O₄)₂·H₂O est calciné à 460°C sous oxygène pendant 2 heures afin d'éliminer toutes les espèces carbonées. Lors de la seconde étape, d'une durée de 1 heure, plusieurs traitements thermiques à températures

variables sont réalisés sous vide afin d'obtenir l'oxyde. Ainsi, une augmentation de la température de 600 à 1000°C lors de cette seconde étape se traduit par une augmentation de la taille des grains de la poudre de 23 à 331 nm et par un changement de structure cubique à quadratique.

Finalement, Gotor et al. [117] ont obtenu des nano-poudres de BaTiO₃ de structure cubique par calcination, sous vide, et à des températures contrôlées, voisines de 700°C, de taille de grains variant de 55 à 154 nm.

La synthèse des poudres de BaTiO₃ par coprecipitation est largement utilisée, mais il faut cependant noter qu'il existe d'autres méthodes de synthèse dites de chimie « douce ». Les voies sol-gel [118-122], hydrothermale [123-126], « polymère » [127-129] conduisent également à l'obtention de BaTiO₃. La synthèse par coprecipitation présente de nombreux avantages et permet de contrôler la morphologie et la taille de grains des poudres. Au cours de cette étude, cette dernière a donc été choisie afin de synthétiser les poudres de BaTiO₃.

III. 3. Pérovskites en couches

Les pérovskites en couches s'organisent généralement suivant un enchainement bidimensionnel et infini, selon les axes $\vec{a}$ et $\vec{b}$, de structures pérovskite ABO₃, au sein desquelles viennent se loger différents cations ou structures cationiques. Ces structures, édifiées à partir de couches de formule générale A_{n-1}B_nO_{3n+1}, se caractérisent par l'empilement suivant l'axe $\vec{c}$ de n octaèdres [BO₆].

Au cœur de ces couches, les octaèdres sont joints par les sommets et la valeur de n définit l'épaisseur de la couche. La structure conventionnelle ABO₃ est d'ailleurs obtenue pour la valeur de n = ∞ et constitue le membre final des séries de structures pérovskites en bloc.

Des structures en couches peuvent être formées à partir de la pérovskite. Au sein de cette famille, plusieurs variantes de structures pérovskites en bloc existent [116]. Celles-ci sont différenciables entre elles par le choix du motif séparant chaque bloc. Nous pouvons ainsi distinguer trois séries particulières de structures pérovskites en blocs qui se distinguent les unes des autres par la présence au cœur de la structure de n couches d'octaèdres [BX₆] séparées les unes des autres par un ou deux plans de cations A', ou par le motif [A'₂X₂].

Trois familles de structure largement étudiées sont habituellement nommées d'après leurs premiers chercheurs, citons (voir la **Fig. III. 9**):

1. Famille de Ruddlesden–Popper (A'X) (ABX₃)_n ;
2. Famille de Dion–Jacobson A'(A_{n-1}B_nX_{3n+1}) ;
3. Famille de Aurivillius (A'₂X₂) (A_{n-1}B_nX_{3n+1}).

Où n indique la dimension du vide. Par exemple si $n = 1$ signifie que le vide a une épaisseur d'octaèdre BX_6 et $n = 2$ présente deux épaisseurs octaédriques BX_6 , etc.

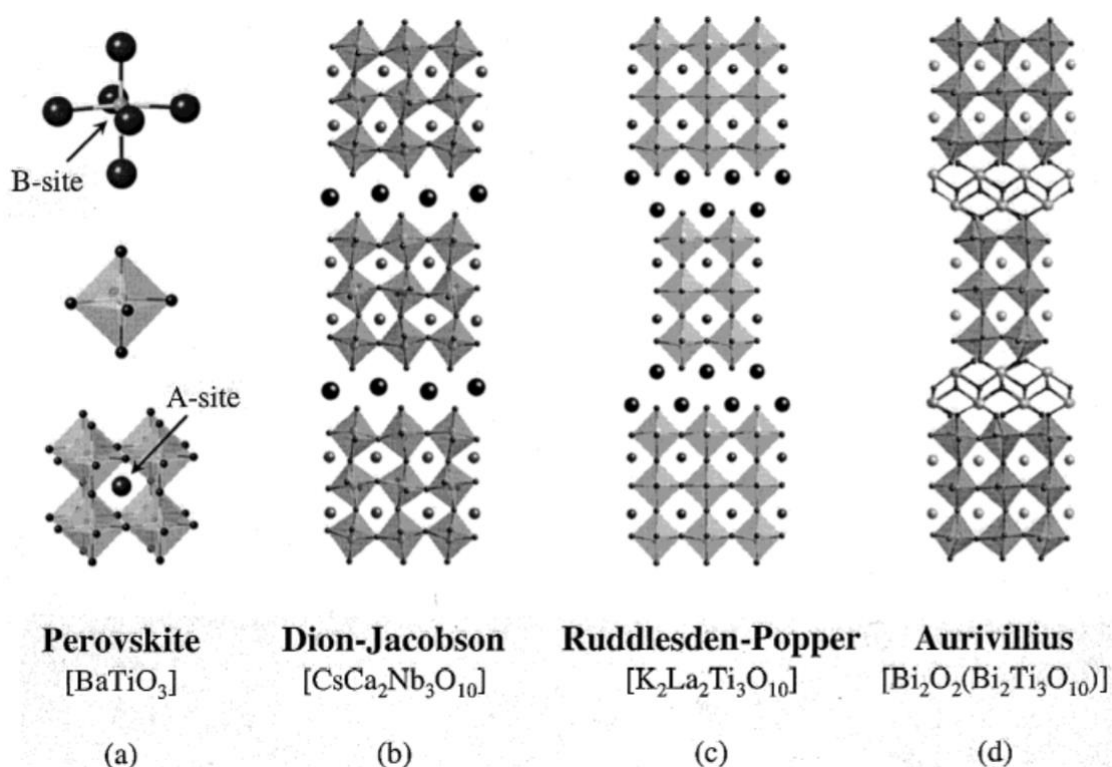


Fig. III. 9. (a) Pérovskite simple, (b) Pérovskite de Dion-Jacobson, (c) Pérovskite de Ruddlesden-Popper, (d) Pérovskite d'Aurivillius ^[116].

III. 3. 1. Aperçu historique et propriétés des phases de Ruddlesden-Popper

En 1955, Balz et Plieth décrivent la structure de type K_2NiF_4 , et montrent qu'elle peut être reliée à la structure pérovskite [130]. Ils suggèrent également que le composé Sr_2TiO_4 possède une structure de type K_2NiF_4 . En 1957, Ruddlesden et Popper confirment cette hypothèse et décrivent la structure des composés isostructuraux Sr_2TiO_4 , Ca_2MnO_4 et $(SrLa)AlO_4$, à l'aide de données de diffraction des rayons X [131]. Un an plus tard, après calcination des poudres de $SrCO_3$ et TiO_2 à $1400^\circ C$ dans les proportions 3 pour 2, ils mettent au jour le composé $Sr_3Ti_2O_7$ [132]. Ils comprennent alors que cette structure est un intermédiaire entre la structure type pérovskite ($SrTiO_3$) et la structure type K_2NiF_4 (Sr_2TiO_4), et que la différence entre Sr_2TiO_4 et $Sr_3Ti_2O_7$ réside dans le nombre d'unités pérovskites entre chaque unité SrO . Ils imaginent alors possible d'obtenir des composés pour lesquels le nombre d'unités pérovskites serait encore plus élevé, et parviennent à synthétiser $Sr_4Ti_3O_{10}$, mais pas $Sr_5Ti_4O_{13}$. Ils ne parviennent pas à synthétiser de phase pure, mais des mélanges de $SrTiO_3$, Sr_2TiO_4 , $Sr_3Ti_2O_7$ et $Sr_4Ti_3O_{10}$, les proportions variant avec les conditions de calcination. C'est ainsi que la recherche sur les

composés de ce type a commencé. Par la suite, ils ont pris le nom de Ruddlesden-Popper, de formule générale $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$.

Les phases de Ruddlesden-Popper possèdent un grand nombre de propriétés électroniques, qui peuvent être modulées en changeant la nature, la taille ou la valence des cations A et B, en jouant sur la non-stœchiométrie, ou encore en adaptant la dimensionnalité de la structure, c'est-à-dire la valeur de n [133]. C'est pourquoi l'exploration des propriétés des composés cristallisant avec une structure de type Ruddlesden-Popper a mené à une littérature très fournie. La première famille découverte, $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$, a donné lieu à d'innombrables sujets de recherche. Par exemple, Sr_2TiO_4 est intéressant pour une utilisation dans les transistors semi-conducteurs à effet de champ (MOSFETs, pour « Metal-Oxide Semiconductor Field-Effect Transistors » en anglais) [134]. $Sr_4Ti_3O_{10}$ présente une activité photocatalytique sans l'aide de co-catalyseur [135], et des propriétés ferroélectriques intéressantes sont prédites pour de nouvelles structures ordonnées à base de titane [136].

Pour des cations B différents, les phases au cuivre ont permis de mettre en évidence la supraconductivité à haute température critique [137] et les phases au manganèse ont montré des transitions ferromagnétiques et isolant-métal à basses températures, donnant lieu à des propriétés de magnétorésistance colossale [138]. Les composés à base de nickel ont aussi été largement étudiés pour leurs propriétés structurales, de transport ou magnétiques, en vue de les utiliser comme cathodes dans les piles à combustible à base d'oxydes (SOFCs, pour « Solid Oxide Fuel Cells » en anglais) [139]. On recense en outre des propriétés exotiques découvertes plus récemment, comme la supraconductivité à ondes P dans Sr_2RuO_4 [140], la non-centrosymétrie dans Ca_2IrO_4 [141] ou encore les nouveaux états électroniques isolants dus au couplage spin-orbite dans Sr_2IrO_4 [142]. Les propriétés électroniques particulières de $Sr_3Ir_2O_7$ ont également été étudiées [143]. Ce composé, issu de la famille $Sr_{n+1}Ir_nO_{3n+1}$, qui évolue de l'isolant au métal lorsque n augmente, occupe en effet une position particulière, entre un parfait isolant ($n = 1$) et un métal ($n = \infty$). Les propriétés ferroélectriques de $Ca_3Ti_2O_7$ et $Ca_3Mn_2O_7$ ont aussi été examinées, conduisant pour $Ca_3Ti_2O_7$ à un mécanisme de ferroélectricité impropre hybride, et à un mécanisme beaucoup plus complexe pour $Ca_3Mn_2O_7$ (donnant lieu à une expansion thermique négative pour la phase à haute température) [144].

III. 3. 2. Famille des Ruthenates

Au laboratoire d'IBM à la fin des années 80, la course à la recherche d'oxyde supraconducteurs sans cuivre permet de revisiter trois ruthenates: SrRuO_3 , Sr_2RuO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ [145]. Le premier, SrRuO_3 , est un semi-conducteur ferroaimant (itinérant) [146, 147] utilisé dans l'industrie des mémoires vives pour ordinateur (**Fig. III. 10 – (a)**). De son côté, $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ est un méta-aimant, c'est-à-dire qu'il devient ferromagnétique sous un faible champ magnétique critique ~ 7.5 Tesla [148]. C'est un matériau fortement corrélé qui pourrait se révéler être un fermion lourd avec des masses effectives au niveau de Fermi de l'ordre de $\sim 8m_e$. En-dessous de 7.5 Tesla, la résistivité de $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ est de type liquide Fermi en T^2 . Au-dessus de 7.5 Tesla, la résistivité devient alors linéaire en température, ce qui est caractéristique de la présence d'un point critique quantique (**Fig. III. 10 – (b)**) [149]. Lorsque l'on substitue les atomes de strontium par du calcium dans $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$, à $x = 0$, le composé est un isolant de Mott antiferromagnétique [150]. En réduisant le dopage en calcium, le matériau traverse une phase de verre de spin à basse température, rapportée par μSR (**Fig. III. 10– (c)**) [151]. Lorsque l'on substitue l'atome de ruthénium par du titane $\text{Sr}_2\text{Ru}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$, la supraconductivité disparaît rapidement et émerge alors une phase d'onde de densité de spin comme illustrée en **Fig. III. 10– (c)**. Ce résultat suggère l'importance des fluctuations antiferromagnétiques dans le mécanisme d'appariement de Sr_2RuO_4 , mais aussi permet de comprendre le mécanisme de diffusion dans la phase normal de ce matériau, de manière équivalente aux cuprates.

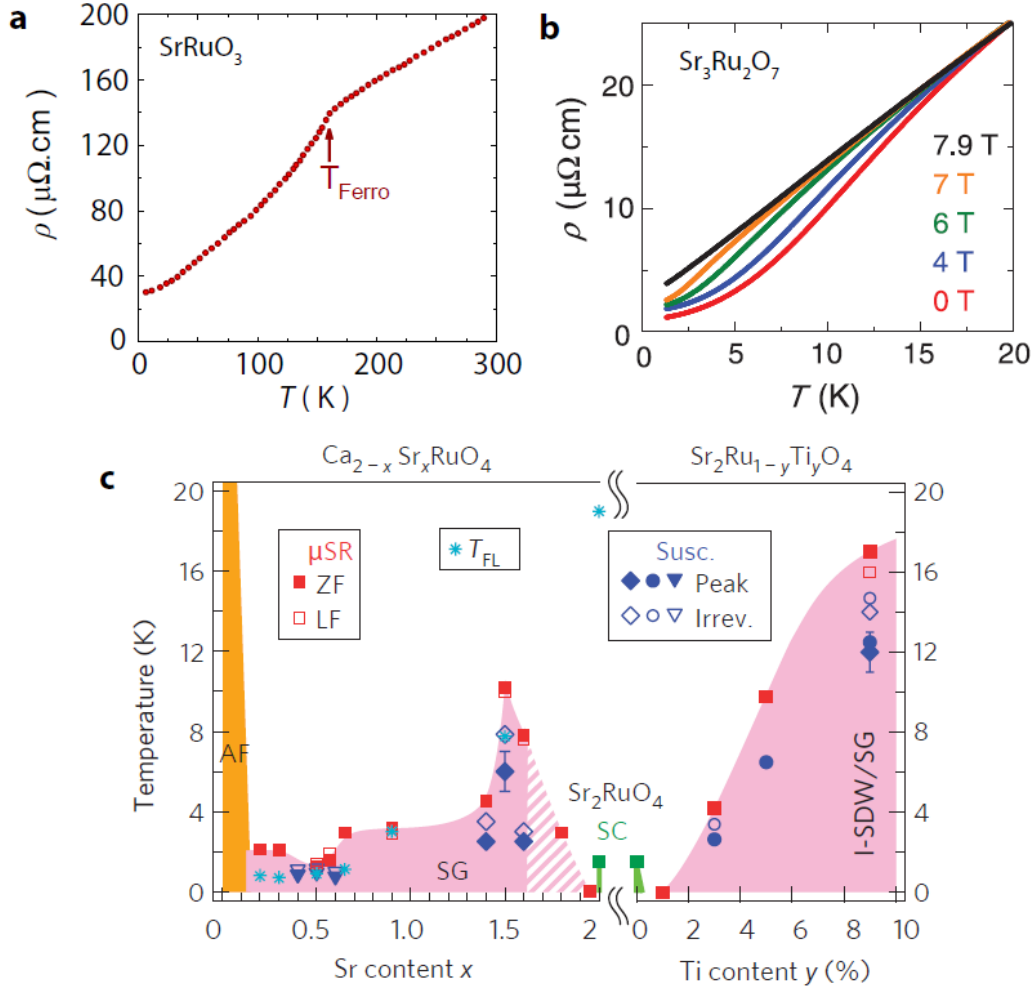


Fig. III. 10. (a) Résistivité de SrRuO_3 , on observe une transition à 160 K, le matériau devient alors ferromagnétique (itinérant) - (b) Résistivité de $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ à différents champs ; en-dessous de 7,5T, la résistivité suit un comportement en T^2 , au-dessus de ce champ critique, la résistivité devient alors linéaire en température - (c) Diagramme de phase de $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ obtenu par μSR : "AF" est la phase antiferromagnétique, "SG" est la phase de verre de spin ; Diagramme de $\text{Sr}_2\text{Ru}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$: tout de suite après avoir détruit la supraconductivité, émerge une phase d'onde de spin "SDW" détectée par susceptibilité magnétique [151].

III. 3. 3. 1. Structure cristalline de Sr_2RuO_4

La famille des oxydes de ruthénium, les ruthénates, a émergé quelques années après la découverte des oxydes de cuivre, les cuprates, au laboratoire d'IBM à Zurich. La structure de Sr_2RuO_4 est tout à fait similaire à celle du premier cuprate supraconducteur La_2CuO_4 découvert en 1986, c'est-à-dire une structure pérovskite. Les atomes de cuivre sont remplacés simplement par les atomes de ruthénium, et les atomes de strontium par les atomes de baryum (Fig. III. 11). Le groupe d'espace associé à la cellule unité est $I4/mmm$, la structure du matériau est donc tétragonale à corps centré. Les paramètres de maille sont $a = 3.862 \text{ \AA}$ et $c = 12.722 \text{ \AA}$, à basse température [152].

Sr_2RuO_4 est un composé stœchiométrique et chimiquement stable. Il peut donc atteindre une grande pureté, même si des inclusions de ruthénium peuvent demeurer. La température T_c d'un échantillon est une excellente sonde du degré de pureté, comme nous le verrons dans une autre section. Il est à noter que ce matériau ne subit aucun changement structural entre la température de la pièce et 100 mK, contrairement à son homologue cuprate. La dernière couche occupée de l'atome de ruthénium est $4d^4$, ces orbitales constituent les bandes qui croisent le niveau de Fermi dans Sr_2RuO_4 : $4d_{xy}$, $4d_{xz}$, $4d_{yz}$.

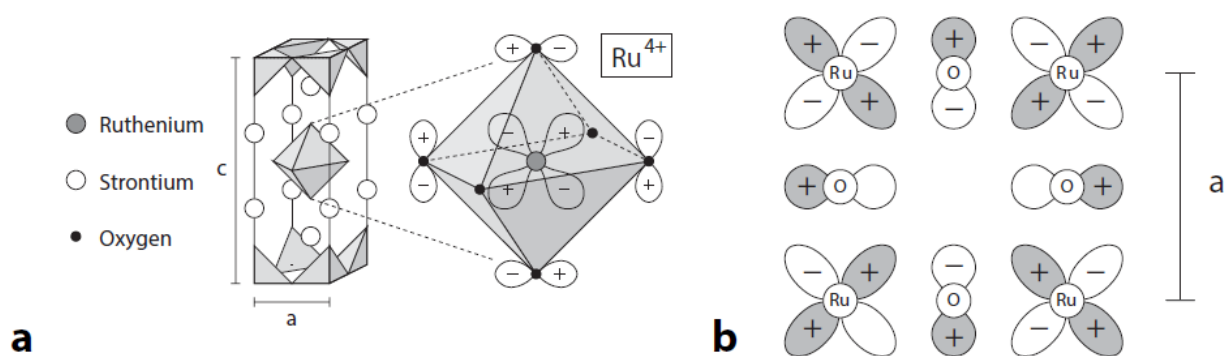


Fig. III. 11. (a) Sr_2RuO_4 possède une structure pérovskite tétragonale de groupe d'espace $I4/mmm$ [152]
- (b) Configuration des orbitales dans les plans RuO_2 [153].

III. 3. 3. 2. Caractérisation de Sr_2RuO_4

Les cristaux de Sr_2RuO_4 , d'une grande pureté, sont obtenus par la méthode de la zone fondue (*floating-melting zone*, en anglais) [154]. Deux aiguilles de poudre de SrCO_3 et de RuO_2 sont placées l'une en face de l'autre dans l'air, à haute température et pression ambiante, le tout dans un four à image. La zone entre les deux aiguilles est mise en fusion et celle-ci se déplace, emportant les impuretés avec elle et laissant derrière elle un cristal.

Sr_2RuO_4 possède un caractère extrêmement bidimensionnel qui se reflète lorsque l'on mesure la résistivité le long de l'axe a (dans les plans RuO_2) : ρ_a , et le long de l'axe c (perpendiculaire aux plans) : ρ_c , tel que traduit dans la limite $T \rightarrow 0$ par le rapport : $\rho_{0,c}/\rho_{0,a} \sim 4000$ [155].

La très faible résistivité ρ_a est celle d'un métal (liquide de Fermi), *i.e.* montrant un comportement $\rho(T) \sim T^2$ en-dessous de 20 K. En revanche, la résistivité ρ_c montre un comportement semi-conducteur à haute température, puis une transition vers un état métallique en-dessous de $T_M = 120$ K [156-159]. En d'autres mots, Sr_2RuO_4 subit une transition d'un liquide de Fermi à deux dimensions au-dessus de T_M , vers un liquide de Fermi à trois dimensions en-dessous de cette température. Une manière simple de comprendre cela est détaillée par Mao et al. [160-163] : le facteur de saut d'énergie cinétique perpendiculaire au plan, $t_\perp$, est très faible en raison du caractère très bidimensionnel de Sr_2RuO_4 ; lorsque les fluctuations thermiques $K_B T$ sont d'énergie comparable à $t_\perp$, le transport le long de l'axe c est incohérent, on a donc un isolant (ou un semi-conducteur). En dessous d'une température $T_M = t_\perp / K_B$, le transport devient cohérent le long de l'axe c et la résistivité suit alors un comportement métallique (Fig. III. 12).

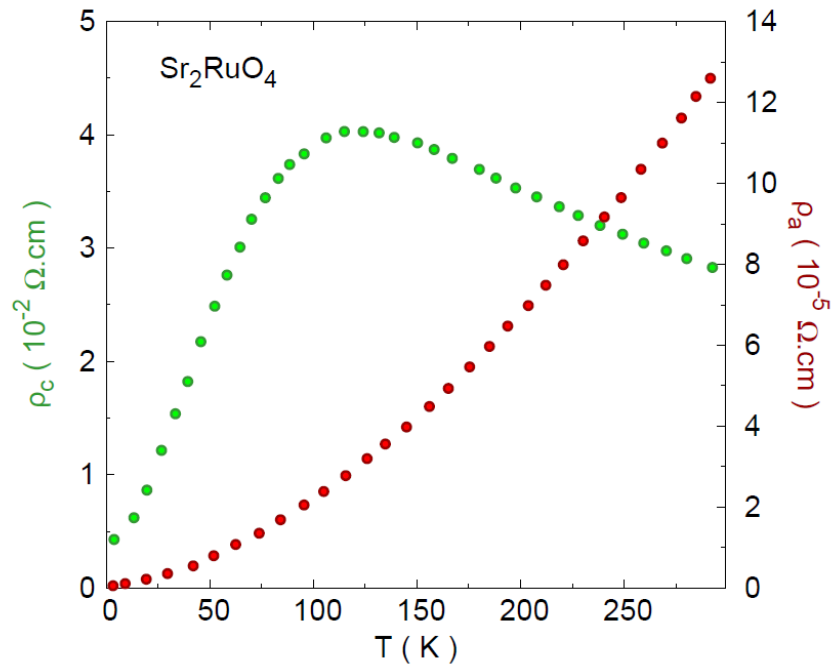


Fig. III. 12. Résistivité le long de l'axe c en vert, résistivité le long de l'axe a en rouge [155].

III. 3. 3. Revue bibliographique sur le titanate de strontium

Les phases RP de titanate de strontium ont pour formulation générale $(\text{SrO})(\text{SrTiO}_3)_n$ ($1 \leq n \leq 4$) [164,165]. Elles sont obtenues par le plan (001) selon lequel a lieu le découpage de la structure pérovskite. La structure pérovskite SrTiO_3 peut être considérée comme un empilement perpendiculaire à l'axe c de feuillets de composition TiO_2 et SrO selon la séquence $\text{TiO}_2 - \text{SrO} - \text{TiO}_2 - \text{SrO}$. L'insertion perpendiculaire à cet axe de plans AX supplémentaires conduit par exemple à la séquence $\text{SrO} - \text{TiO}_2 - \text{SrO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2 - \text{SrO}$ que l'on peut considérer comme un empilement de blocs bidimensionnels $\text{SrO} - \text{TiO}_2$ de type pérovskite [166,168]. La structure Sr_2RuO_4 est un empilement de ces blocs translatés les uns par rapport aux autres de $\frac{\vec{a}}{2} + \frac{\vec{b}}{2}$. Pour les phases d'ordre supérieures, il suffit d'ajouter à la structure n couches $\text{SrO} - \text{TiO}_2$ comme le montre la **Fig. III. 13**.

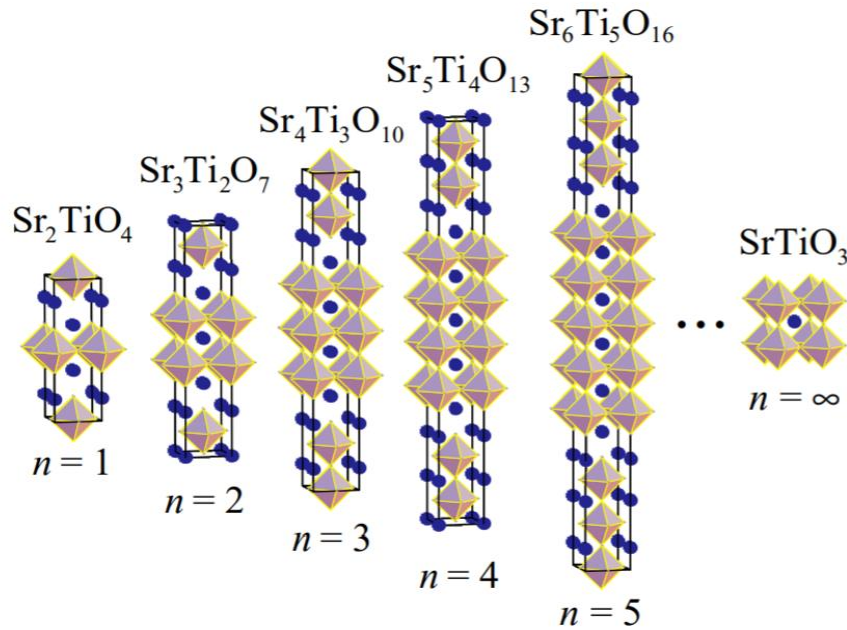


Fig. III. 13. Schéma de la structure cristalline d'une cellule unitaire des membres $n = 1$ (Sr_2TiO_4), $n = 2$ ($\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$), $n = 3$ ($\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$), $n = 4$ ($\text{Sr}_5\text{Ti}_4\text{O}_{13}$), $n = 5$ ($\text{Sr}_6\text{Ti}_5\text{O}_{16}$), et $n = \infty$ (SrTiO_3).

Les cercles représentent les atomes de Sr, tandis que les atomes de Ti sont au centre des octaèdres [167].

III. 3. 3. 1. Synthèse de Sr_2TiO_4

Un examen approfondi de la littérature montre que les poudres de SrCO_3 et TiO_2 en phase anatase (Cerac, avec des puretés de 99,5 % et 99,9 %, respectivement) ont été utilisées pour la synthèse de la poudre de Sr_2TiO_4 [169]. En premier lieu, une calcination de la poudre de TiO_2 anatase s'effectue dans un four à 1300 °C afin d'obtenir du TiO_2 rutil, la phase rutil réagissant beaucoup mieux avec le SrCO_3 [170]. Les expérimentateurs ont pesés les poudres de SrCO_3 et TiO_2 rutil dans des proportions stœchiométriques selon l'équation de réaction (R8) [171]. Puis ils les ont mélangés par attrition (dans de l'éthanol) pendant une heure et demie afin de réduire la taille des grains environ au micromètre.



Les précurseurs sont ensuite broyés et désagglomérés dans un mortier avant d'être calcinés pour obtenir la phase Sr_2TiO_4 . L'étape de calcination est effectuée dans un four à 1200 °C pendant une heure, avec des rampes de montée et descente en température de 150 °C par heure [171]. La poudre ainsi obtenue est analysée par diffraction des rayons X (DRX).

III. 4. Conclusion

Nous avons présentés dans ce chapitre des généralités sur les matériaux pérovskites (simples et pérovskites en couches) du point de vue de leurs structures cristallines, leurs classifications, leurs propriétés d'usage, ainsi les différentes méthodes de synthèse de cette classe des matériaux. En effet, les matériaux pérovskites ont suscité un énorme intérêt et sont devenus l'un des sujets les plus motivants dans le domaine de la recherche scientifique en raison de la simplicité de leur structure cristalline et de la diversité de leurs propriétés physiques. Compte tenu de leurs propriétés intéressantes discutées dans ce chapitre, nous étudierons dans les parties suivantes les différentes techniques de modélisation numérique qui sont basées sur la simulation quantique de premiers principes « *ab-initio* » appliquées aux familles de pérovskite étudiées, et en utilisant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées, nous discuterons l'effet de la substitution, du dopage, de la contrainte mécanique, etc. sur les propriétés physiques des composés ci-dessus.

DEUXIÈME PARTIE

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

CHAPITRE 4

DOPAGE DES PÉROVSKITES SIMPLES ET EN COUCHES

IV. Introduction

La structure pérovskite est bien connue pour offrir d'excellentes propriétés électriques et optiques qui la rendent appropriée pour une variété d'applications électroniques (capteurs infrarouges, transducteurs électromécaniques et modulateurs optiques, etc.). Plus important encore, les propriétés électriques peuvent être modifiées par des procédés chimiques ou physiques pour obtenir des caractéristiques isolantes, semi-conductrices et conductrices [172]. Les techniques de dopage sont généralement utilisées comme un moyen efficace pour adapter les caractéristiques physiques d'un composé cible. Ce chapitre est composé de deux grandes parties dans lesquelles, nous avons montré les effets de dopage et de la substitution sur les propriétés physiques de la pérovskite simple et en couche BaTiO_3 et Sr_2TiO_4 , respectivement.

IV. 1. Étude théorique des propriétés électroniques, optiques et thermoélectriques de BaTiO_3 dopé au tellure à l'aide du potentiel Becke - Johnson modifié

Dans cette partie, la stabilité, la structure électronique, les propriétés optiques et thermoélectriques de BaTiO_3 dopé au tellure Te sont étudiées par un calcul de premier principe basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et la théorie du transport. L'énergie de formation de chaque structure dopée est calculée pour examiner la stabilité et la faisabilité de la synthèse. L'incorporation de Te dans BaTiO_3 réduit efficacement la bande interdite électronique et le niveau de réduction de la bande interdite peut être contrôlé en variant la quantité de dopant. Par conséquent, la capacité d'absorption est améliorée dans la lumière visible (380~790 nm). Nos résultats suggèrent que toutes les structures dopées sont significativement absorbantes et productives avec une absorption optique importante dans le visible. Les propriétés de transport sont évaluées en fonction de la température. Il s'avère que la conductivité électrique est considérablement améliorée avec l'augmentation de la concentration de Te. D'autres propriétés thermoélectriques telles que le coefficient Seebeck et la figure de mérite sont également étudiées.

IV. 1. 1. Méthode de calcul

Structures électroniques et propriétés optiques du tellure (Te) dopé BaTiO_3 sont étudiées par des calculs de premier principe en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité mise en œuvre dans le programme de simulation WIEN2k [173]. Les propriétés thermoélectriques sont évaluées près du niveau de Fermi, par la théorie du transport de Boltzmann implémentée dans le code BoltzTrap [174]. Nous avons appliqué l'approximation de la densité locale (LDA) pour décrire les effets d'échange et de corrélation et pour évaluer les paramètres de l'état fondamental. Le potentiel d'échange de Becke-Johnson modifié par Tran Balaha (TB-mBJ) est exploité pour dépasser les lacunes dans les calculs des propriétés électroniques et des bandes interdites [175].

Les calculs statiques sont effectués en utilisant 500 k-points dans l'espace réciproque. Le produit du module maximal du vecteur réciproque ($K_{\max}$) et le plus petit des rayons de la sphère atomique ($R_{\min}$) est supposé être égal à 7 ($R_{\min} \times K_{\max} = 7$). Le critère de convergence de l'énergie totale est choisi avec une précision de 10^{-6} Ry tandis que la force de convergence est fixée à 1mRy/a.u. Les autres entrées du logiciel sont choisies comme suit $l_{\max} = 10$ et $G_{\max} = 16$, où $l_{\max}$ est la valeur maximale du vecteur moment angulaire et $G_{\max}$ est la densité de charge élargie de Fourier. Les configurations électroniques considérées sont $5s^2 5p^6 6s^2$ pour Ba, $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ pour Ti, $2s^2 2p^4$ pour O, et $5s^2 5p^4$ pour Te. Les valeurs des rayons muffin-tin (RMT) sont choisies pour ne pas se chevaucher comme suit : 2,42 ; 1,80 ; 1,67 et 1,90 (u.a.) pour chaque élément. Ba, Ti, O et Te, respectivement.

IV. 1. 2. Application à la pérovskite simple BaTiO₃

IV. 1. 2. 1. Propriétés structurales

Les paramètres de maille initiaux de la structure pure sont $a = b = c = 3,9403 \text{ \AA}$, ce qui est en accord avec les résultats théoriques précédents [176] et légèrement inférieur aux mesures expérimentales ($a_{\text{exp}} = b_{\text{exp}} = c_{\text{exp}} = 3,996 \text{ \AA}$) [177]. Pour étudier la substitution fractionnelle par l'élément Te, il est nécessaire de considérer une cellule plus grande que l'unité de base et de construire un système périodique fictif avec la même structure électronique que le système réel (voir **Fig. IV. 1**). Ainsi, trois types de supercellules sont utilisés : $2 \times 2 \times 1$ composé de 20 atomes, $2 \times 2 \times 2$ comprenant 40 atomes et $2 \times 2 \times 3$ contenant 60 atomes, ce qui conduit à une concentration de dopage de 8,3%, 4,2% et 2,7%, respectivement. La vue schématique des configurations considérées est illustrée à la **Fig. IV. 1**. Plus intéressant encore, toutes les propriétés traitées dans ce travail (propriétés électroniques, optiques et thermoélectriques) sont calculées après la relaxation complète de la structure, y compris les constantes de réseau, les positions atomiques et les énergies totales libres des supercellules en présence et en absence d'impureté, afin d'estimer quelle substitution de site d'oxygène est énergétiquement plus favorable (fournit la plus petite énergie totale), ce qui est bénéfique pour la stabilité de notre structure.

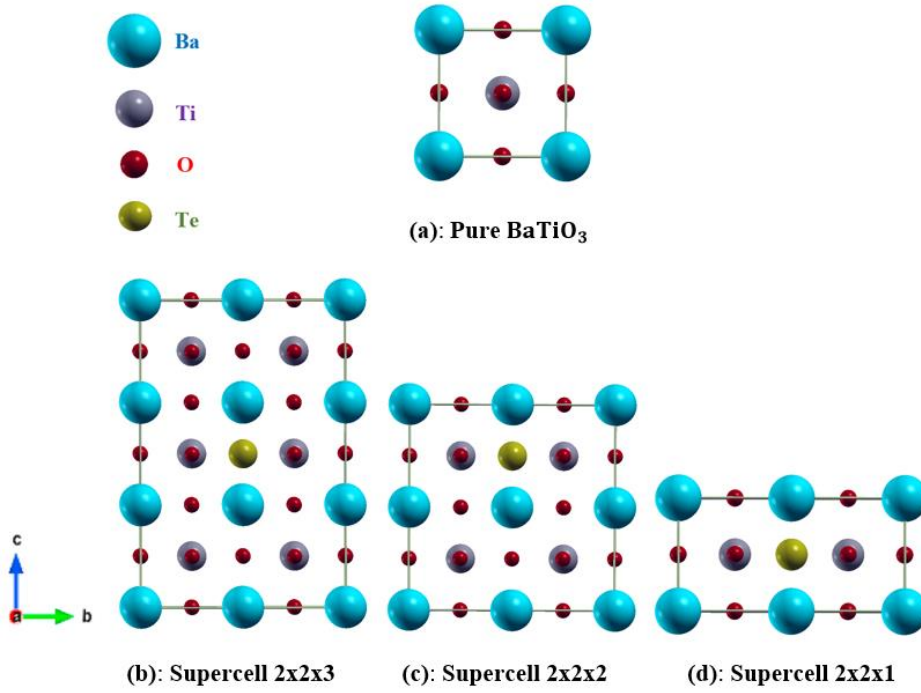


Fig. IV. 1. Illustration schématisques de BaTiO₃ pur et dopé au tellure.

La maille élémentaire de l'échantillon pur BaTiO₃ présente une symétrie cubique avec un groupe spatial de $Pm-3m$ (n° 221). Alors que le cristal est devenu une structure tétragonale après dopage avec une symétrie $P4/mmm$ (n° 123) (le groupe spatial est déformé). Nous soulignons que l'arrangement des atomes dans tous les matériaux après dopage avec un élément de caractéristiques différentes contient des imperfections telles que le désordre, les distorsions, etc. Ces imperfections ont des effets profonds sur le comportement physique des systèmes. D'une manière ou d'une autre, l'incorporation de l'atome de tellure induit plus d'électrons et peut perturber sensiblement la symétrie du réseau en raison d'une différence entre divers paramètres, tels que le rayon ionique et l'électronégativité des éléments Te^{2-} et O^{2-} . Heureusement, plusieurs paramètres énergétiques peuvent être utilisés comme critères de stabilité des matières condensées [178]. Dans ce rapport, la faisabilité de la synthèse et la stabilité relative des systèmes dopés sont discutées dans la section suivante en évaluant leurs énergies de formation.

IV.1. 2. 2. Énergie de formation

Pour discuter de la stabilité du composé dopé, les énergies de formation sont estimées selon l'expression suivante [179] :

$$E_{\text{form}} = E(\text{BaTiO}_3 + \text{Te}) - E(\text{BaTiO}_3) + n_O \mu_O - n_{\text{Te}} \mu_{\text{Te}} \quad (\text{IV.1})$$

Où $E(\text{BaTiO}_3 + \text{Te})$ est l'énergie du système dopé, $E(\text{BaTiO}_3)$ désigne l'énergie totale de la BaTiO₃ en supercellule. μ_{Te} représente le potentiel chimique par atome du cristal massif de tellure, déduit du matériau de référence, μ_O représente le potentiel chimique de l'oxygène, qui

peut être calculé à partir de l'énergie de l'état fondamental de O_2 [180,181], tandis que n_{Te} et n_O sont les nombres d'atomes ajoutés ou retirés. En d'autres termes, l'énergie de formation du dopant de Te dans le $BaTiO_3$ correspond à l'énergie appropriée pour introduire un atome de tellure avec un potentiel chimique de μ_{Te} après avoir extraire un atome d'oxygène d'une position identique dans le matériau.

Table IV. 1. Énergies de formation E_{form} (eV) des systèmes purs $BaTiO_3$ et des systèmes dopés.

Concentrations de Te	0 %	2,7 %	4,2 %	8,3 %
Les énergies de formation	* -16.30	- 24,4	-13,6	-1,4

*Valeur de l'énergie de formation obtenu de la reference reference [183]

Les énergies de formation standard calculées dans le formalisme DFT sont résumées dans **Table IV. 1**. En fait, les systèmes les plus stables sont ceux dont les énergies de formation sont les plus faibles. D'après le tableau, on constate que les énergies de formation de Te dopé $BaTiO_3$ varient en fonction des différentes concentrations. Le dopage en tellure de 2,7 % est favorable du point de vue de l'énergie de formation. Dans le cas précédent, nous avons trouvé théoriquement une énergie d'environ -24,4 eV, prouvant que ce système devient largement plus stable que le $BaTiO_3$ pur. Alors qu'il est rare de trouver une telle amélioration de la stabilité d'un composé dopé comme indiqué dans la référence [182].

D'autre part, l'augmentation progressive de la concentration de l'impureté, conduit à une diminution de la stabilité du système, comme illustré dans le **Table IV. 1**. Cependant, nous pouvons observer que les énergies de formation calculées indépendamment de la concentration de tellure prennent des valeurs négatives. Ce qui signifie l'existence de la stabilité thermodynamique, le composé est énergétiquement favorable et peut être commodément préparé dans l'expérience.

IV.1. 2. 3. Structures de bandes et densités d'états

La densité d'état est l'une des propriétés les plus importantes qui nous informe sur le comportement et le caractère électronique de ce système. Elle permet également de connaître la nature des liaisons chimiques entre les atomes. Les densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) sont calculées à leurs états d'équilibre par l'approche LDA + TB-mBJ. Les résultats projetés entre -12 eV et 10 eV sont présentés dans les **Fig. IV. 2** et **Fig. IV. 3**. Le niveau de Fermi est pris à une énergie de 0 eV.

$BaTiO_3$ est un semi-conducteur à large bande interdite. L'approximation de la densité locale (LDA) ne parvient pas à décrire correctement les propriétés électroniques en sous-estimant la valeur de la bande interdite du matériau susmentionné jusqu'à 1,859 eV. Cependant, TB-mBJ

donne une valeur de bande interdite indirecte de 2,752 eV, ce qui est cohérent avec les calculs théoriques déjà rapportés [185] et légèrement inférieur aux résultats expérimentaux disponibles [184]. En fait, la fonction DFT standard (LDA) décrit de manière fiable l'énergie d'échange-corrélation, en raison de l'existence d'une discontinuité dérivée de cette énergie par rapport au nombre d'électrons. Alors que le succès de la fonctionnelle TB-mBJ est dû à l'introduction d'un paramètre permettant de modifier le poids relatif des deux termes du potentiel de Becke-Johnson.

Dans ce rapport, nous illustrons également l'effet de BaTiO₃ dopé par un atome de tellure (Te) avec différentes concentrations. Lorsque l'oxygène est remplacé par un atome d'impureté, la bande interdite électronique diminue à un degré différent selon la concentration tout en préservant le comportement semi-conducteur. Comme indiqué dans le tableau ci-dessous (**Tableau IV. 2**), la méthode TB - mBJ reproduit les bandes interdites beaucoup mieux que le potentiel LDA et donne généralement une valeur substantielle. Pour 2,7%, 4,2% et 8,3%, elle est réduite de 2,752 eV à 1,050 eV, 0,953 eV et 0,500 eV, respectivement. Ces résultats sont largement avantageux pour l'absorption de la lumière visible. Cette diminution provient vraisemblablement de l'interaction des orbitales Te-5p et Ti-3d. En effet, les deux atomes de titane adjacents (métal) donnent un électron aux atomes de tellure (non-métal) formant une liaison covalente polaire plus forte et stable ($\Delta EN \sim 0.56$) que la liaison principalement ionique et légèrement covalente ($\Delta EN \sim 2$) réalisée par l'oxygène dans le composé pur. Compte tenu de la diminution de la différence d'électronégativité ΔEN selon l'échelle de Pauling (pour plus de détails, voir les références [186,187]).

Tableau IV. 2. Bande interdite électronique E_g de BaTiO₃ pur et dopé en fonction de différentes concentrations.

Composés	Nos calculs		Expérimental	Théorie
	E _g (eV)			
	LDA	TB-mBJ		
BTO	1,859	2,752	3,40 eV [177] 3,12 eV [169]	2,76 eV [185]
BTO dopé au Te : 2,7 %.	0,475	1,050		
BTO dopé au Te : 4,2%.	0,376	0,953		(--)
BTO dopé au Te : 8,3 %.	0,017	0,500		

IV.1. 2. 3. 1. Matériau pur

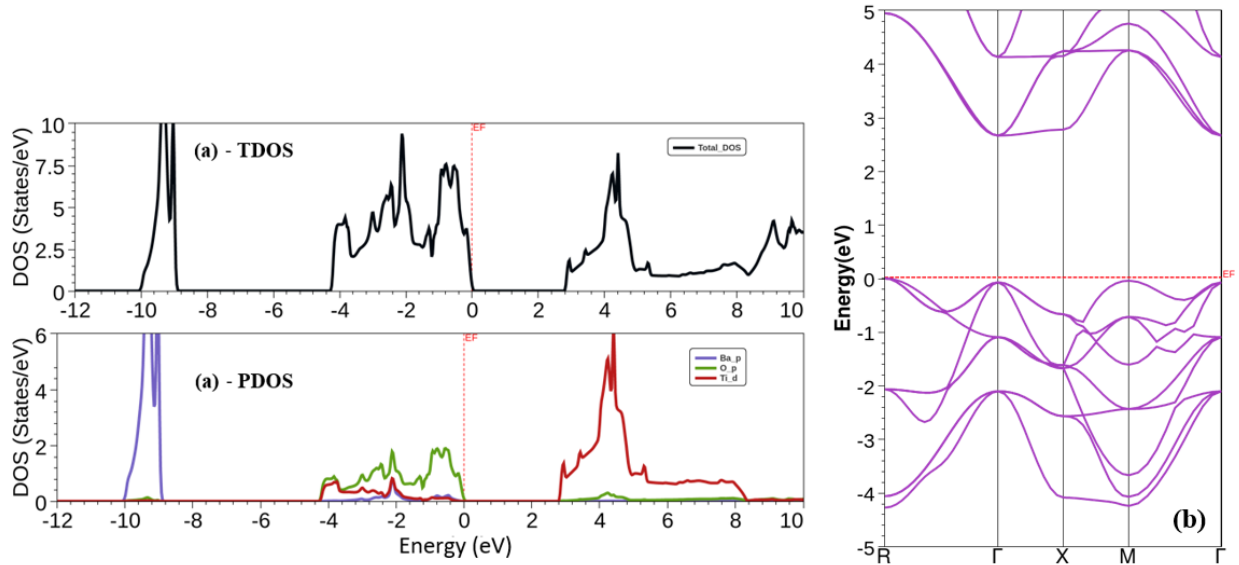


Fig. IV. 2. Densité totale et partielle d'états de BaTiO₃ pur (a). Structure de bande de BaTiO₃ non dopé (b). La ligne pointillée indique la position du niveau de Fermi.

Fig. IV. 2 - (a) : La densité totale d'états montre l'existence de trois régions lorsqu'on utilise l'approximation TB-mBJ. Ces régions sont les suivantes :

La première région située dans la bande de valence entre -12 eV et -9 eV, est principalement due aux états p du baryum. La deuxième région proche du niveau de Fermi provient des états p de l'oxygène. Alors que la dernière région est située dans la bande de conduction, elle est composée essentiellement d'états du titane.

Fig. IV. 2- (b) : La structure de bande pour le système non dopé révèle que le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction sont situés au point M et Γ de la zone de Brillouin, respectivement. Ainsi, le cristal pur BaTiO₃ pur présente une transition indirecte. Comme indiqué ci-dessus, la bande interdite indirecte théorique à M- Γ est de 2,752 eV. Cependant, la bande interdite est considérablement réduite en incorporant l'élément Te.

IV. 1. 2. 3. 2. Matériau dopé

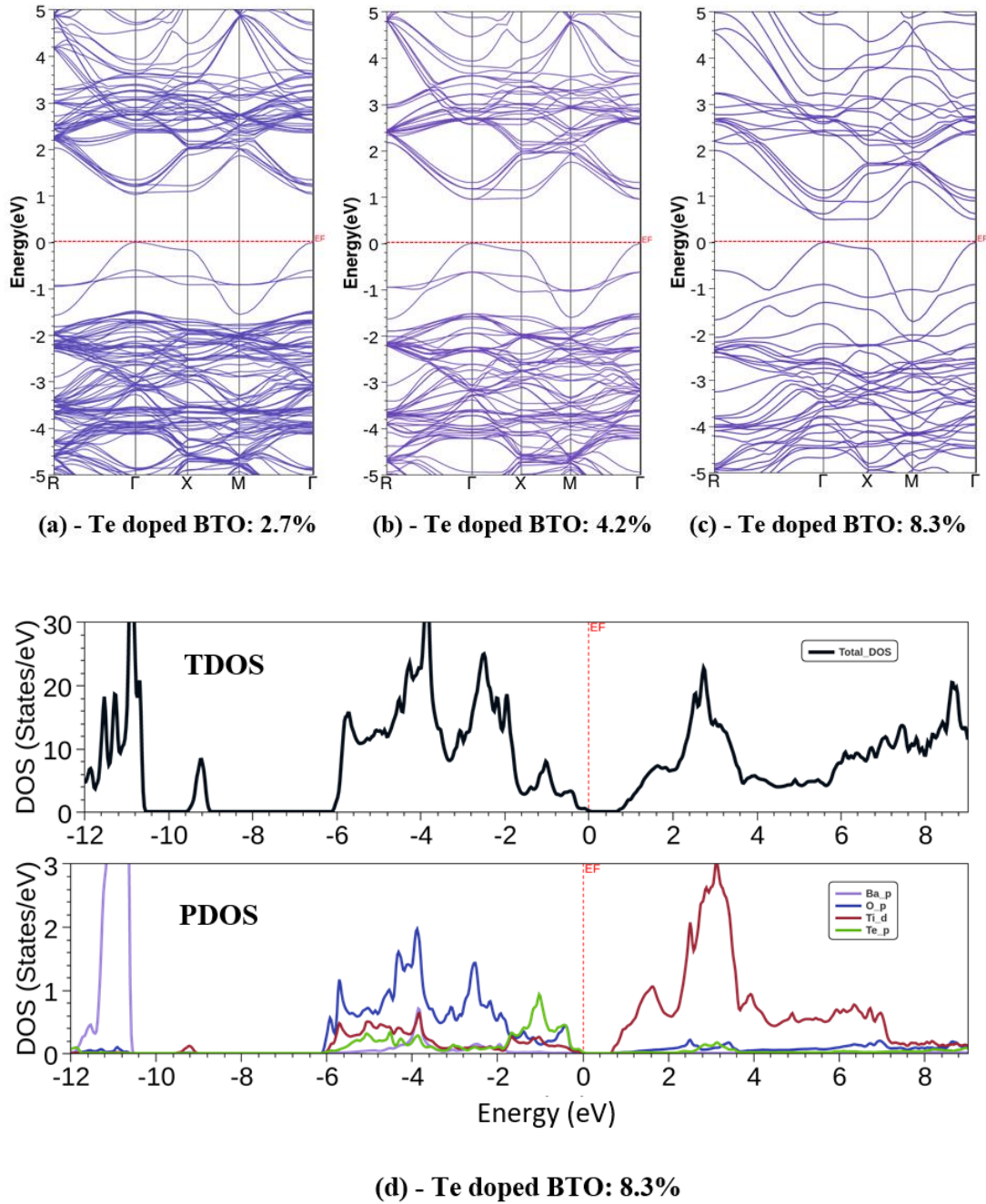


Fig. IV. 3. Structure de bande de BaTiO₃ en fonction des concentrations de tellure (a), (b) et (c).
Densité d'états totale et partielle de Te dopé BaTiO₃ à 8,3 % (d).

Fig. IV. 3- (d) : L'analyse de la variation de TDOS et PDOS près du niveau de Fermi en fonction de l'énergie du photon suggère que la partie supérieure de la bande de valence provient principalement des états O-2p et Te-5p. Alors qu'une faible contribution de Ba-p et Ti-3d apparaît. Alors que la bande de conduction est prédominée par Ti-3d électrons.

Fig. IV. 3 - (a) - (b) et (c) : La structure de bande pour le système dopé indique que le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction sont situés au point Γ , ce qui prouve

que la nature de la structure de bande passe d'indirecte à directe dans les matériaux dopés. Plus intéressant encore, l'énergie la plus faible requise pour l'excitation des électrons est définie par les bandes interdites des isolants et des semi-conducteurs. Cependant, il n'est pas clair si les photons seront absorbés par le matériau ou non, car la bande interdite indirecte présente une faible transition optique en raison de la quantité de mouvement finie. Par conséquent, la diminution de la bande interdite électronique de BaTiO₃ après dopage indique les améliorations significatives de la conductivité du composé en raison de la commodité de la recombinaison des trous et des électrons dans les transitions directes. Le niveau de Fermi est déplacé vers le bord de la bande de valence, ce qui suggère que tous les composés dopés sont des matériaux de type p, ce qui est confirmé dans la section " *Thermoélectrique* ".

IV.1. 2. 4. Études optiques

L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un outil puissant pour comprendre les propriétés électroniques des matériaux. Dans cette partie, l'étude des propriétés optiques est réalisée en utilisant l'approximation TB-mBJ, en raison de son succès dans la détermination de la bande interdite optique avec une précision appréciable.

Les propriétés optiques de tout matériau peuvent être décrites par la fonction diélectrique complexe [188] :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (IV.2)$$

$\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ désignent les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, respectivement. $\varepsilon_2(\omega)$ est directement liée à la structure de bande électronique. Elle est calculée en additionnant toutes les transitions des états occupés vers les états inoccupés en utilisant la relation bien connue [188] :

$$\text{Im } \varepsilon(\omega) = \varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{i,j} |\langle i|M|j \rangle|^2 - (f_i(1-f_j))\delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (IV.3)$$

Où M est la matrice du dipôle, i et j sont les états initial et final, respectivement. f_i est la distribution de Fermi en fonction d' i -th état, et E_i est l'énergie de l'électron dans l'état i -th état. La partie réelle de la fonction diélectrique peut être obtenue en utilisant la relation de Kramers-Kronig [188] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_2(\alpha)\alpha d\alpha}{\alpha^2 - \omega^2} \quad (IV.4)$$

Où P représente la valeur principale de l'intégrale.

Le coefficient d'absorption est obtenu par la relation suivante [189]

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}}{c} \omega \sqrt{-\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}} \quad (IV.5)$$

La conductivité optique est donnée par la référence [189] :

$$\text{Re } \sigma_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \text{Im } \varepsilon_{\alpha\beta}(\omega) \quad (\text{IV.6})$$

IV.1. 2. 4. 1. Fonction diélectrique

Il est bien connu que la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ est étroitement liée à la structure de bande électronique et présente l'absorption de la lumière dans le matériau. Alors que la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ fait référence à la dispersion des photons incidents par les cristaux [189]. La **Fig. IV. 4 - (b)** montre la partie imaginaire de la fonction diélectrique. On peut remarquer que la courbe de BaTiO₃ pur indique une énergie d'environ 2,760 eV au point B₀ (voir **Fig. IV. 4 - (b)**). Cette valeur seuil provient principalement des transitions électroniques entre les maxima de la bande de valence et les minima de la bande de conduction. Habituellement, on parle d'énergie de bande interdite. Après dopage, les pics sont apparus dans la région entre 0,50 eV et 5,22 eV à 8,3 %, ce qui correspond à une absorption significative de notre composé dopé comme étudié ci-dessus.

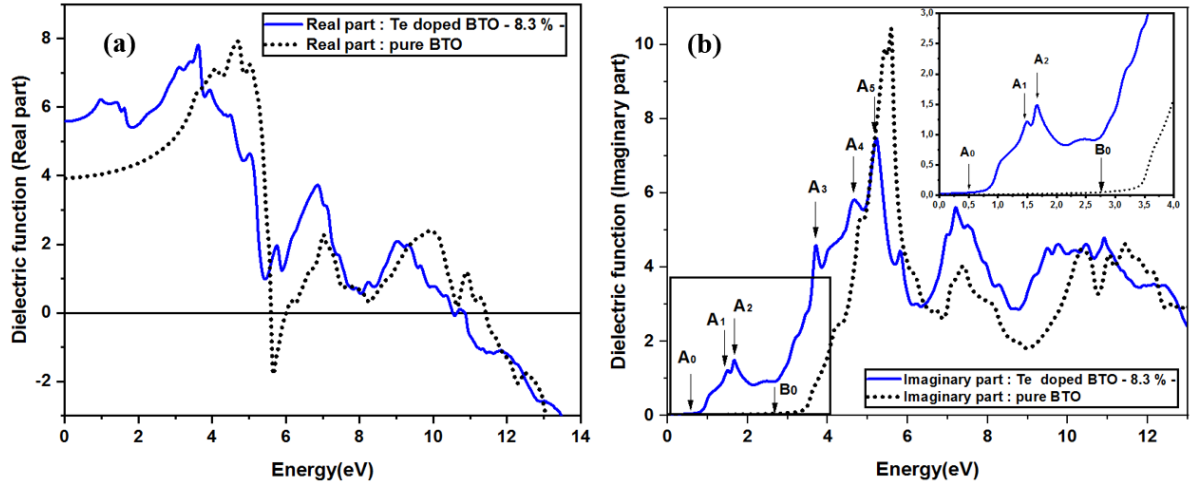


Fig. IV. 4. (a) Partie réelle de la fonction diélectrique de l'échantillon pur et de l'échantillon dopé. Te dopé BaTiO₃ à 8,3 %. **(b)** Partie imaginaire de la fonction diélectrique du matériau pur et du matériau dopé à 8,3 %.

Plusieurs pics apparaissant dans les spectres $\varepsilon_1(\omega)$ indiquent la résonance et la polarisation plasmoniques qui se produisent à l'intérieur du matériau lorsque des radiations d'une fréquence suffisante interagissent avec sa surface (**Fig. IV. 4 - (a)**) [200]. Les valeurs statiques de $\varepsilon_1(\omega)$ à une fréquence ou une énergie nulle, qui sont représentées par $\varepsilon_1(0)$ sont extraites directement des spectres calculés. $\varepsilon_1(0)$ augmente avec le dopage ($\varepsilon_1(0) = 5,55$) par rapport au BaTiO₃ pur ($\varepsilon_1(0) = 3,98$), tandis que la bande interdite optique diminue, comme nous le verrons dans les sections suivantes. Par conséquent, les valeurs statiques obéissent à $\varepsilon_1(0) \approx 1 + (\hbar\omega_p/E_g)^2$ qui illustre le modèle de Penn [201]. Où, $\hbar$, ω_p et E_g expriment la constante de Plank, la fréquence du plasma et la bande interdite optique, respectivement. En effet, en augmentant

Te la concentration de porteurs est augmentée, et le noyau présente une petite emprise sur les électrons de la couche de valence, ce qui améliore sensiblement la constante diélectrique (voir Réf. [200]). La valeur de $\epsilon_1(\omega)$ calculée augmente à partir de sa valeur statique et atteint des valeurs maximales à 4,4 eV et 3,5 eV pour BaTiO₃ et Te - dopé BTO à 8,3%, où il présente une résonance plasmonique [202]. De toute évidence, les pics d'intensité maximale sont déplacés vers la région de plus faible énergie, ce qui signifie que la lumière traversant les cellules Te - dopé BTO se disperse plus que dans le BaTiO₃ pur en raison de sa longueur d'onde plus grande [203]. En revanche, des pics d'intensité variable apparaissant au voisinage du pic maximal sont également générés en raison de la résonance de la mobilité des porteurs libres, qui sont une conséquence immédiate du processus de dopage [201]. $\epsilon_1(\omega)$ de BaTiO₃ pur commence à diminuer continuellement et devient négatif avant la valeur d'énergie de 6 eV. Après avoir montré quelques caractéristiques, la partie réelle de la fonction diélectrique de Te - dopé BTO atteint les valeurs négatives à une énergie de 11 eV. Une telle valeur négative de $\epsilon_1(\omega)$ indique que la nature réfléchissante des matériaux étudiés est similaire à celle d'un composé métallique qui reflète toute la lumière (la surface reflète entièrement la lumière incidente) [201]. Par conséquent, le dopage avec un élément chalcogène (Te) réduit considérablement la largeur de la région métallique.

IV.1. 2. 4. 2. Coefficient d'absorption optique et conductivité optique

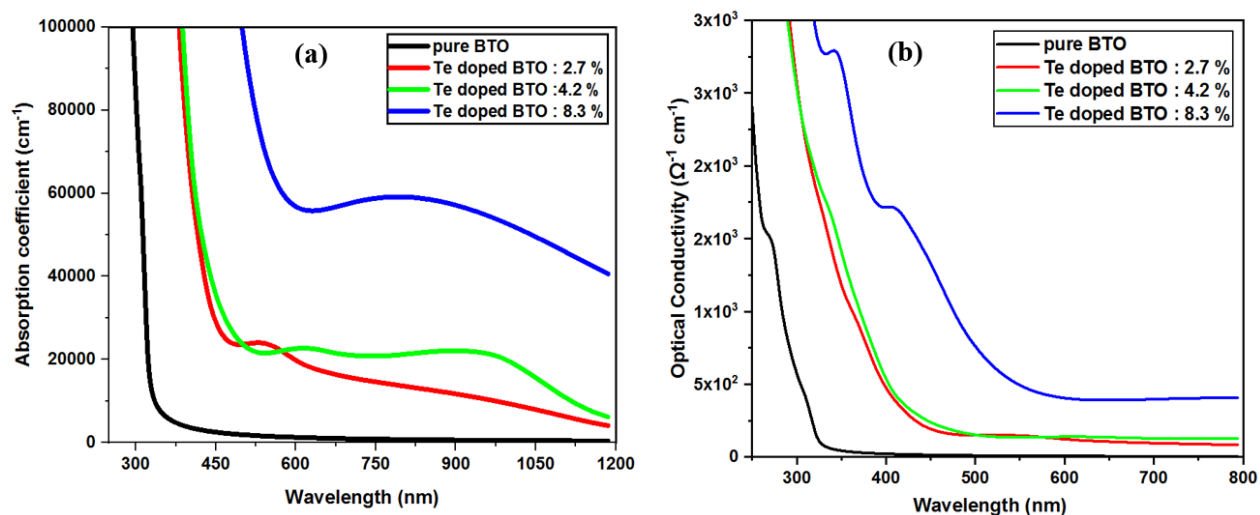


Fig. IV. 5. (a) Coefficient d'absorption de BaTiO₃ pur et de tellure dopé BTO en fonction de la longueur d'onde. **(b)** Conductivité optique en fonction de la longueur d'onde.

Le spectre d'absorption optique des matériaux semi-conducteurs est une condition préalable importante pour décrire leur composition et leur bande interdite optique. En outre, les spectres d'absorption optique des composés semi-conducteurs sont subdivisés en trois parties principales. La première découle des défauts et des impuretés (faible absorption). La dernière fournit la bande interdite optique (forte absorption). Tandis que la région intermédiaire est due à la perturbation de la structure et du désordre du système (pour plus de détails, voir les références [168]). Les résultats obtenus suggèrent que la forme de la courbe d'absorption dépend fortement de la concentration du dopant introduit. La capacité d'absorption est augmentée pour le Te dopé BTO par rapport au composé non dopé dans la lumière visible (380~790 nm). La **Fig. IV. 5 - (a)** montre le spectre d'absorption optique en fonction de la longueur d'onde. On peut évidemment voir que le composé BaTiO₃ pur présente un large coefficient d'absorption dans le domaine UV (ultraviolet) autour de 300000 cm⁻¹ à 250 nm et diminue rapidement jusqu'à s'abroger dans la région visible et IR (infrarouge). Par conséquent, ces régions peuvent être considérées comme transparentes. Le comportement d'absorption du composé pur est en accord avec les études précédentes [190] et les mesures expérimentales [168]. En revanche, le bord d'absorption s'étend dans le domaine de la lumière visible quand le BaTiO₃ est dopé avec l'élément Te. À 2,7% et 4,2%, nous observons une intensité d'absorption moyenne dans la région entre $\lambda = 390$ nm et $\lambda = 1200$ nm (visible et proche IR). Alors qu'une absorption généralisée et importante apparaît à 8,3%. Cela prouve que le fonctionnement de BaTiO₃ après le dopage est devenu significatif dans la région visible. En fait, l'intensité et la netteté des pics du spectre d'absorption dépendent fortement du nombre d'états électroniques occupés et inoccupés dans les bandes de valence et de conduction, respectivement, ainsi que de la dégénérescence des niveaux d'énergie [204]. D'autre part, le spectre d'absorption se déplace vers des longueurs d'onde plus grandes en raison des différentes transitions optiques directes permises entre les états occupés et les états vides, et en raison d'une grande concentration de porteurs avec une mobilité modérément grande dans les bandes de Te-dopé BTO, qui se produit en augmentant la concentration de du dopant [205]. De plus, la capacité d'absorption est carrément liée à E_g . Ainsi, le facteur principal d'une bonne performance dans l'absorption de la lumière visible est dû à l'énergie des photons qui est extrêmement supérieure à la bande interdite ($h\nu > E_g$), ce qui fait que les photons sont largement absorbés. Les bords d'absorption observés aux plus grandes longueurs d'onde (énergie plus courte) définissent la limite de la bande interdite pour chaque composé ($h\nu = E_g$) et entraînent une forte diminution de la capacité d'absorption. Souvent, le comportement observé se produit lorsque la bande interdite du

matériau est supérieure à l'énergie des photons excités ($h\nu < E_g$), par conséquent, dans cette région, les transitions optiques ne sont pas autorisées [206]. Nos résultats suggèrent que la bande interdite du matériau BaTiO₃ pur (~2.752 eV) est significativement réduite par l'augmentation de la concentration en Te (~1,050 eV pour une concentration de BTOTe : 2,7%, ~0.953 eV pour BTOTe : 4,2% et finalement ~0,500 eV pour BTOTe: 8.3%). Chaque valeur de E_g correspond à une longueur d'onde spécifique, ce qui pourrait expliquer le décalage observé dans les fortes diminutions. Ces résultats sont adaptés à des applications photoélectriques.

Fig. IV. 5- (b). Le graphe montre la conductivité optique en fonction de la longueur d'onde. En effet, la conductivité optique est strictement liée aux spectres d'absorption. Pour le composé pur, il est à noter que la conductivité disparaît dans le domaine visible. Alors qu'elle augmente progressivement après dopage jusqu'à l'apparition des points critiques à 8,3% liés aux transitions optiques.

IV.1. 2. 4. 3. Bande interdite optique

La relation entre le coefficient d'absorption α , l'énergie du photon incident $h\nu$ et l'écart d'énergie optique E_g peut être établie en utilisant la relation de Tauc mentionnée ci-dessus [188] :

$$(\alpha h\nu)^m = A_0(h\nu - E_g) \quad (IV.7)$$

Où A_0 est une constante liée à la probabilité de transition [188] et dans certains cas, elle est appelée paramètre de bord de la bande (*'band tailing parameter'* en anglais). La constante m est désignée généralement comme le facteur de puissance du mode de transition qui dépend de la nature des matériaux et de la transition photonique. En termes généraux, la valeur de l'exposant indique le type de transitions électroniques, qu'elles soient autorisées ou interdites et qu'elles soient directes ou indirectes. Typiquement, pour les semi-conducteurs, les transitions autorisées prédominent les processus d'absorption, ce qui donne soit $m = 1/2$ pour les transitions indirectes, soit $m = 2$ pour les transitions directes, comme l'ont rapporté Brian D. Viezbicke et al, [207] et confirmé Jennifer B. Coulter et al, [208]. Bien que le titanate de baryum pur présente un gap indirect, la valeur de l'exposant m est de $1/2$. Alors que Te-dopé BTO à 2,7%, 4,2% et 8,3%, il est égal à 2 car la nature de la bande électronique devient directe [208]. Les résultats obtenus peuvent servir de preuve pour la recherche expérimentale.

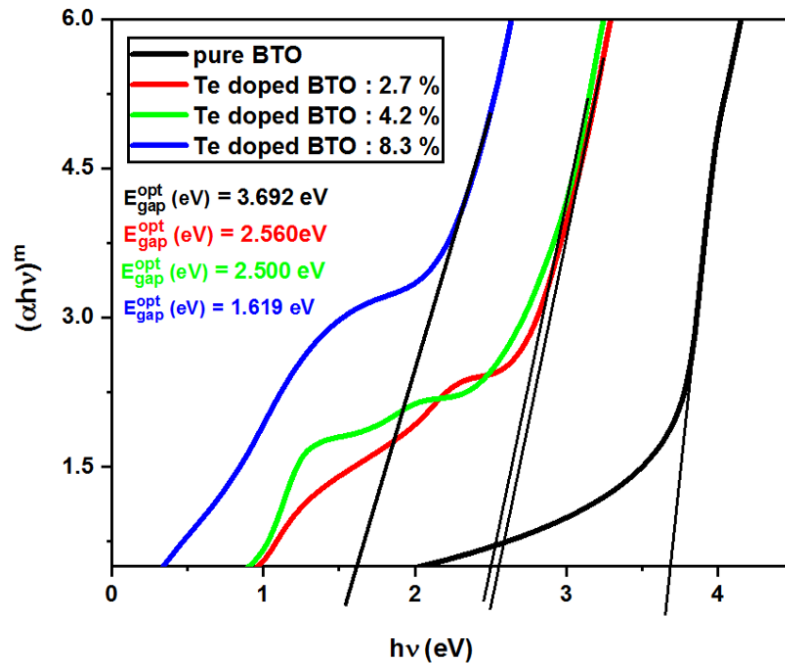


Fig. IV. 6. Tracé de $(\alpha hv)^m = f(hv)$ pour l'estimation du gap d'énergie optique. La valeur de l'exposant m est $1/2$ pour le composé pur (gap indirect : $(\alpha hv)^{1/2} 10^2$) et 2 pour le titanate de baryum dopé au tellure (gap direct : $(\alpha hv)^2 10^{11}$).

Comme l'illustre la **Fig. IV. 6**, la bande interdite optique E_g^{opt} pour diverses concentrations peut être obtenue en traçant $(\alpha hv)^m = f(hv)$ [191]. Cela indique que le tracé obtenu forme une ligne droite dans une zone spécifique. Pour déterminer la valeur de l'écart d'énergie optique (gap optique), nous avons prolongé cette ligne droite pour intercepter l'axe (hv) -axe à $(\alpha hv)^m = 0$. Les valeurs attendues de l'écart énergétique sont mentionnées dans le **Tableau IV. 3**. Il est constaté que la bande interdite optique diminue avec l'augmentation de la concentration de Te dans le composé.

Tableau IV. 3. Valeurs de la bande interdite optique et des énergies d'Urbach de BaTiO₃ en fonction des concentrations de tellure.

Composés	Energie d'Urbach E _U (eV)	Gap optique E _g ^{opt} (eV)		
		Travail actuel	Théorie	Expérimental
BTO	0,0918	3,692	2,640 [193]	3,20 [194]
BTO dopé au Te : 2,7 %.	0,3010	2,560		
BTO dopé au Te : 4,2 %.	0,3270	2,500		(--)
BTO dopé au Te : 8,3 %.	0,5010	1,619		

IV. 1. 2. 4. 4. Énergie d'Urbach E_U ou le bord d'Urbach (*Urbach tail*)

Tout au long de la courbe du coefficient d'absorption, le bord d'Urbach présente la partie exponentielle existant près du bord de la bande optique. La plupart du temps, ces bords peuvent provenir de défauts structuraux, chimiques et thermiques. Il convient de noter que l'énergie d'Urbach E_U fournit des informations sur les différents types de désordres existant dans le matériau et dépend faiblement de la température (voir Réf. [192]). L'énergie d'Urbach est liée carrément au coefficient d'absorption par la règle empirique d'Urbach. Celle-ci est donnée par les références [192] :

$$\alpha = \alpha_0 e^{\left(\frac{h\nu}{E_U}\right)} \quad (IV.8)$$

Où α_0 est une constante. Il est bien connu que E_U peut être obtenue à partir de l'inverse de la pente de la ligne droite tracée par ln(α) en fonction de l'énergie photonique incidente hν.

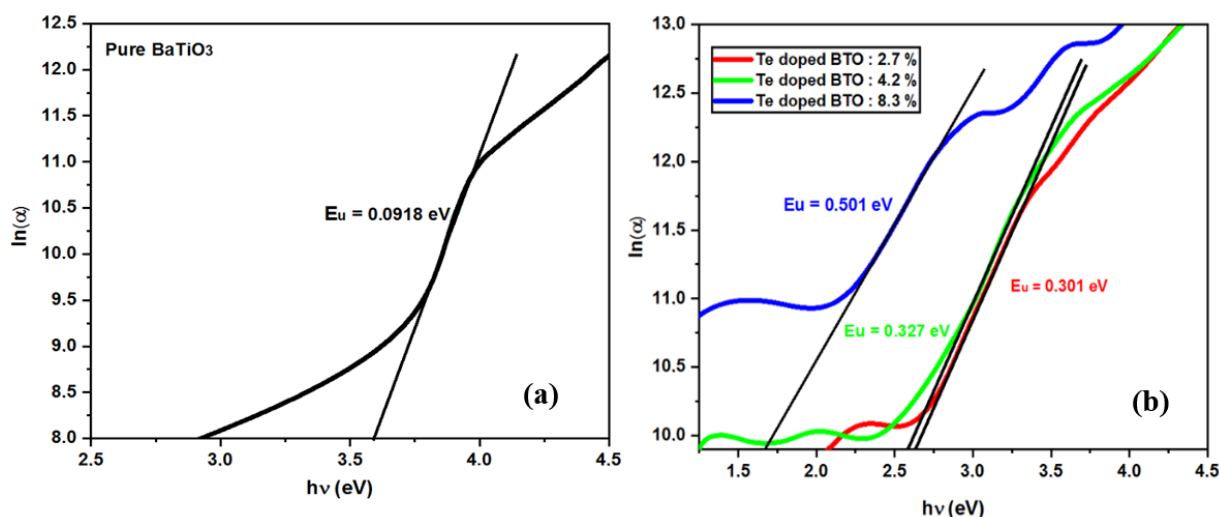


Fig. IV. 7. Tracé de $\ln(\alpha) = f(h\nu)$ pour le pur (a) et pour le Te dopé BaTiO_3 (b), à partir duquel on peut obtenir l'énergie d'Urbach.

Fig. IV. 7- (a) et (b) illustrent la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$. On peut noter que les valeurs de l'énergie d'Urbach E_U augmentent avec la concentration du tellure dans le composé (aggravation du désordre dans le matériau). Alors qu'elle varie inversement au comportement de la bande interdite optique comme le montre le **Tableau IV. 3**.

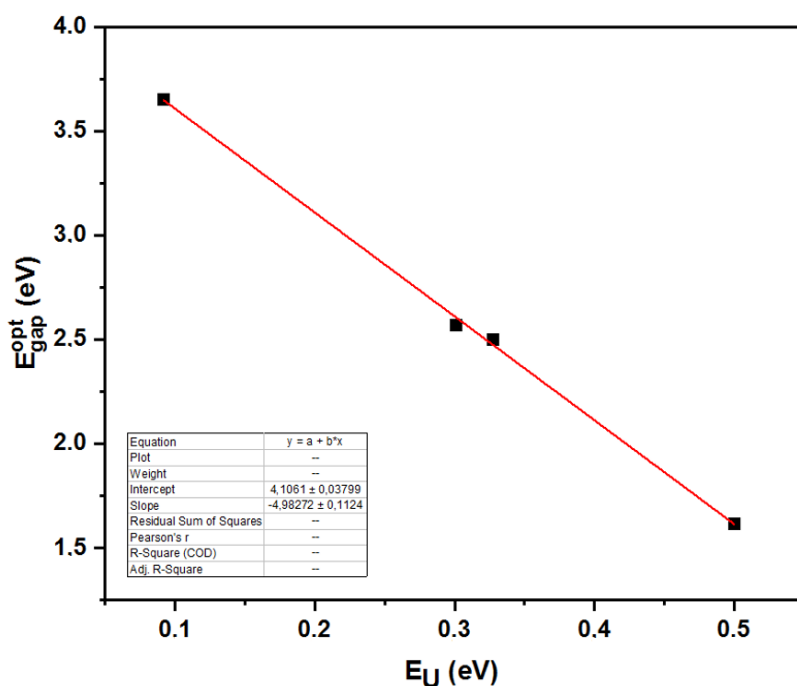


Fig. IV. 8. Relation entre la bande interdite E_g^{opt} et l'énergie d'Urbach E_U .

On peut noter que la relation mutuelle entre le gap optique et l'énergie d'Urbach peut être adaptée par la régression linéaire comme le montre la **Fig. IV. 8**, pour donner l'équation théorique mentionnée ci-dessous :

$$E_g^{\text{opt}} = 4.1061 - 4.98272 E_U \quad (\text{IV.9})$$

La relation linéaire ci-dessus peut être utile pour approximer théoriquement la valeur de la bande interdite optique dans l'intervalle de E_U . Nous soulignons que ce concept est adopté pour d'autres semi-conducteurs.

IV.1 2. 5. Étude thermoélectrique

Pour avoir un aperçu du comportement thermoélectrique des composés, les coefficients de transport sont déterminés à proximité des niveaux de Fermi en fonction des températures, comme le coefficient Seebeck (S), les conductivités électriques par rapport au temps de relaxation (σ/τ) et le facteur de mérite (ZT).

Les propriétés thermoélectriques (TE) des matériaux peuvent être déterminées à proximité du niveau de Fermi, en utilisant la théorie du transport de Boltzmann mise en œuvre dans le code BoltzTrap. En outre, les matériaux thermoélectriques peuvent être largement utilisés pour convertir la chaleur en énergie électrique. L'efficacité de cette conversion est déterminée par le facteur de mérite sans dimension (ZT), qui est défini par l'expression mathématique suivante $ZT = \sigma S^2 T / \kappa$ [195]. S, T, σ et κ représentent respectivement le coefficient Seebeck, la température absolue et les conductivités électrique et thermique.

Dans les équations de Boltzmann, le coefficient de transport de la conduction électrique peut être déterminé comme suit [196] :

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{N} \sum_{i,k} \sigma_{\alpha\beta}(i, k) \frac{\delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,k})}{\delta(\varepsilon)} \quad (\text{IV.10})$$

$$\sigma_{\alpha\beta}(i, k) = e^2 \tau_{i,k} v_{\alpha}(i, \vec{k}) v_{\beta}(i, \vec{k}) \quad (\text{IV.11})$$

Dans les relations ci-dessus, $\sigma_{\alpha\beta}(i, k)$ désigne le tenseur de transport qui s'écrit en fonction du temps de relaxation τ et de la vitesse de groupe v , tandis que e est la charge de l'électron.

La conductivité électrique σ et le coefficient de Seebeck S peuvent être écrits en fonction du potentiel chimique μ et de la température absolue, sous la forme d'une fonction de distribution telle que développée par les équations suivantes [196,197] :

$$\sigma_{\alpha\beta}(\alpha, \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) \left[-\frac{\partial f_0(T, \varepsilon, \mu)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon$$

(IV.12)

$$S_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{eT\Omega\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu)} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon)(\varepsilon - \mu) \left[-\frac{\partial f_0(T, \varepsilon, \mu)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon$$

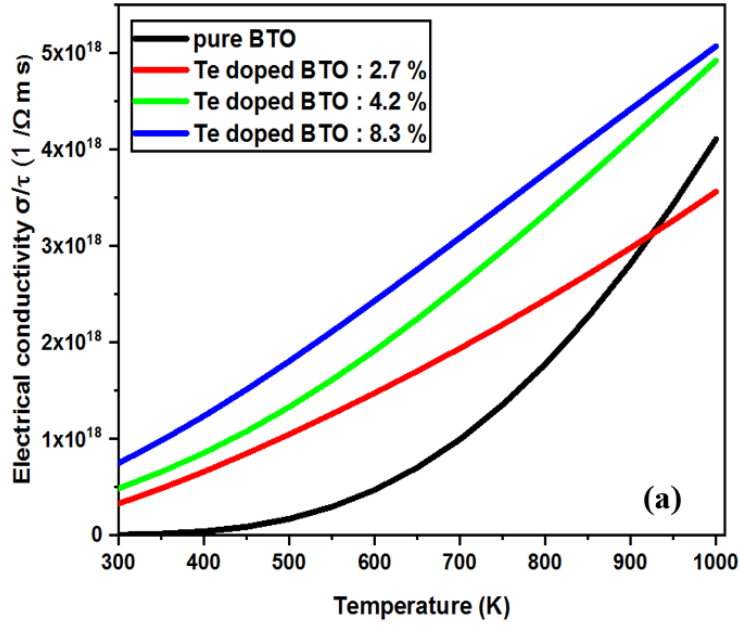
(IV.13)

Les indices tensoriels α et β représentent respectivement le vecteur d'onde, et la charge électronique. Tandis que Ω est le volume de la cellule unitaire, et f_0 est la fonction de distribution de Fermi-Dirac.

La conductivité thermique électronique de BaTiO₃ et des systèmes dopés peut être déterminée comme suit [197] :

$$\kappa_e = \frac{1}{e^2 T} \int (\varepsilon - \mu)^2 \sigma(\varepsilon) \frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} d\varepsilon \quad (IV.14)$$

μ est l'énergie de Fermi.



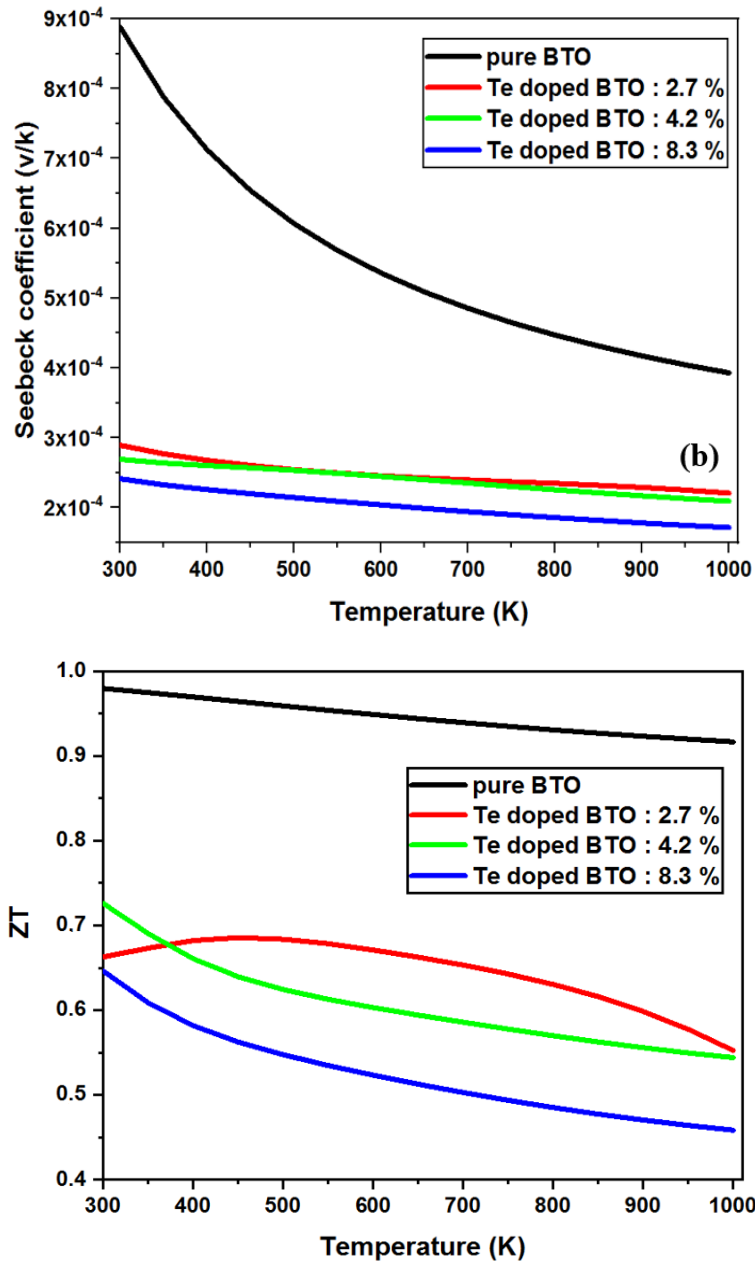


Fig. IV. 9. Conductivité électrique (a), Coefficient Seebeck (b) Facteur de mérite ZT (c) en fonction de la température, selon différentes concentrations.

Comme le montre la **Fig. IV. 9 - (b)**, les valeurs positives du coefficient Seebeck (S) pour le composé pur et le composé dopé dans la zone de température étudiée, reflètent le semi-conducteur de type p.

Dans la **Fig. IV. 9 - (a)**, le graphique montre la conductivité électrique en fonction de la température. Il ressort évidemment de ces résultats que (σ/τ) est directement proportionnel à la température et devient plus important en fonction de l'augmentation progressive de la concentration en tellure dans le composé. Cette proportionnalité révèle que les concentrations de porteurs sont plus importantes et signifie également que les électrons sont thermiquement

excités vers les bandes de conduction. En fait, avec l'augmentation de la température, les porteurs sont excités pour traverser la bande interdite et provoquer une augmentation continue de la conductivité électrique.

La **Fig. IV. 9 - (c)** illustre le facteur de mérite thermoélectrique (ZT). Il s'agit d'une quantité sans dimension utilisée pour mesurer l'efficacité thermoélectrique des matériaux. Elle est liée à plusieurs paramètres tels que le coefficient Seebeck, la température, la conductivité électrique et la conductivité thermique. Plus la valeur est grande, plus l'efficacité thermoélectrique est élevée. Elle augmente avec l'augmentation de la conductivité électrique et le coefficient de Seebeck, tandis qu'elle diminue avec l'augmentation de la conductivité thermique, comme indiqué dans la référence [198].

Dans la présente recherche, on peut remarquer que la valeur maximale de ZT est trouvée proche de l'unité pour le matériau pur à 300 K. Ce qui est cohérent avec les études précédentes [199]. Alors qu'elle atteint 0,66, 0,73 et 0,65 à 2,7%, 4,2% et 8,3 % respectivement. Nous estimons que la diminution observée est attribuée à l'augmentation de la conductivité thermique. Ce résultat peut encore être sélectionné comme un candidat approprié pour les applications thermoélectriques à haute température.

IV. 2. Sr_2TiO_4 dopé aux chalcogènes (S, Se, Te) pour les applications optoélectroniques en utilisant le potentiel Becke - Johnson modifié

Dans cette partie de recherche, nous avons étudié l'effet de différentes concentrations d'éléments du groupe oxygène sur les propriétés structurales, électroniques et optiques du composé Ruddlesden-Popper Sr_2TiO_4 en utilisant les calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité de premier principe. Les énergies de formation de chaque structure dopée sont calculées pour examiner la faisabilité de la synthèse. Les résultats suggèrent que les bandes interdites sont significativement réduites en augmentant la concentration des chalcogènes, et la capacité d'absorption est améliorée dans la lumière visible (380~790 nm). Par conséquent, les alliages quaternaires $\text{Sr}_2\text{TiO}_{4-x}\text{Y}_x$ ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) peuvent être des matériaux prometteurs dans des applications optoélectroniques. D'autres propriétés optiques, telles que la bande interdite optique, l'énergie d'Urbach et la conductivité optique, sont également étudiées et les résultats indiquent que les composés dopés sont significativement absorbants et productifs.

IV. 2. 1. Méthode de calcul

Les structures électroniques et les propriétés optiques de Sr_2TiO_4 dopés au chalcogènes (S, Se, Te) sont étudiées par des calculs de premier principe en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité implémentée dans le programme de simulation WIEN2k. Nous avons appliqué

l'approximation de densité locale (LSDA) pour décrire les effets d'échange-corrélation et pour évaluer les paramètres de l'état fondamental. Le potentiel d'échange de Becke-Johnson modifié par Tran Balaha (TB - mBJ) est exploité pour dépasser les lacunes dans les calculs des propriétés électroniques et des bandes interdites. Les calculs statiques sont effectués à l'aide d'une grille de 8 x 8 x 8 k- points dans l'espace réciproque. Le critère de convergence de l'énergie totale est choisi avec une précision de 10^{-6} Ry. Le produit du module maximal du vecteur réciproque ($K_{\max}$) et le plus petit des rayons de la sphère atomique ($R_{\min}$) est supposé être égal à 7. Les autres entrées du logiciel sont choisies comme suit $l_{\max} = 10$ et $G_{\max} = 12$, où $l_{\max}$ est la valeur maximale du vecteur moment angulaire et $G_{\max}$ est la densité de charge élargie de Fourier. Les configurations électroniques considérées sont $4s^2 4p^6 5s^2$ pour Sr, $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ pour Ti, $2s^2 2p^4$ pour O, $3s^2 3p^4$ pour S, $4s^2 4p^4$ pour Se et $5s^2 5p^4$ pour Te. Une super cellule 2x1x1 et 2x2x1 sont construites pour simuler les structures dopées représentées par les alliages quaternaires : $Sr_2TiO_{3.875}Y_{0.125}$, $Sr_2TiO_{3.75}Y_{0.25}$, $Sr_2TiO_{3.5}Y_{0.5}$ and Sr_2TiO_3Y (Y = S, Se, Te).

IV. 2. 2. Application à la pérovskite en couche Sr_2TiO_4

IV. 2. 2. 1. Stabilité structurale

Le Sr_2TiO_4 se stabilise dans la structure tétragonale de type K_2NiF_4 avec une symétrie $I4/mmm$ (no.139). Le composé Sr_2TiO_4 peut être décrit comme l'empilement alternatif de couches de pérovskite $SrTiO_3$ et SrO le long de la direction c. Tous les atomes de Sr sont équivalents et résident en 4e (0 ; 0 ; 0,35377). Il y a deux sites distincts d'atomes d'oxygène dans le Sr_2TiO_4 pur: Quatre sites planaires désignés par $O_{(1)}$ définissent les liaisons Ti – $O_{(1)}$ les plus courtes dans le plan *ab* ($d_{Ru-O(1)} = 1,94 \text{ \AA}$), et deux sites au sommet désignés par $O_{(1)}$ identifient les liaisons Ti – $O_{(2)}$ les plus longues le long de l'axe c - ($d_{Ru-O(2)} = 2,06 \text{ \AA}$). $O_{(1)}$ et $O_{(2)}$ sont dans les sites 4c (0 ; 0,5 ; 0) et 4e (0 ; 0 ; 0,1607), respectivement. Les atomes de Ti sont centrés dans les octaèdres allongés formés par les six atomes d'oxygène précédemment mentionnés et occupent les coordonnées atomiques fractionnaires 2a (0 ; 0 ; 0) [209]. Les paramètres structuraux attendus du Sr_2TiO_4 pur et dopé tels que le volume V (a.u³), la constante de réseau a (Å), le module de masse B (GPa) et sa dérivée sous pression B' sont listés dans le **Tableau IV. 4** et **5**. Les paramètres initiaux de la structure pure sont $a = b = 3,91 \text{ \AA}$ et $c = 12,62 \text{ \AA}$. Les valeurs obtenues sont relativement cohérentes avec les résultats théoriques précédents [210] et les mesures expérimentales ($a = b = 3,886 \text{ \AA}$, $c = 12,597 \text{ \AA}$) [211]. Nous affirmons que l'arrangement des atomes dans tous les matériaux après dopage avec un élément de caractéristiques différentes contient des imperfections, telles que le désordre, les distorsions, etc. Ces imperfections ont des effets profonds sur le comportement structurel et physique des

systèmes. Dans la présente étude, les défauts ponctuels sont créés par des impuretés. En fait, l'incorporation des chalcogènes (S, Se, Te) affecte les constantes de réseau et génère une petite distorsion dans la cellule unitaire primitive (le groupe spatial est déformé) en raison d'un décalage considérable entre divers paramètres, tels que le rayon ionique et l'électronégativité entre S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-} et O^{2-} , alors que l'état d'oxydation est préservé (voir **Tableau IV. 4**). Pour les alliages Sr_2TiO_4 et $Sr_2TiO_{4-x}Y_x$, nous avons précisément effectué l'optimisation des propriétés structurales par l'ajustement de l'équation d'état empirique de Murnaghan (**Fig. IV. 10**) [212].

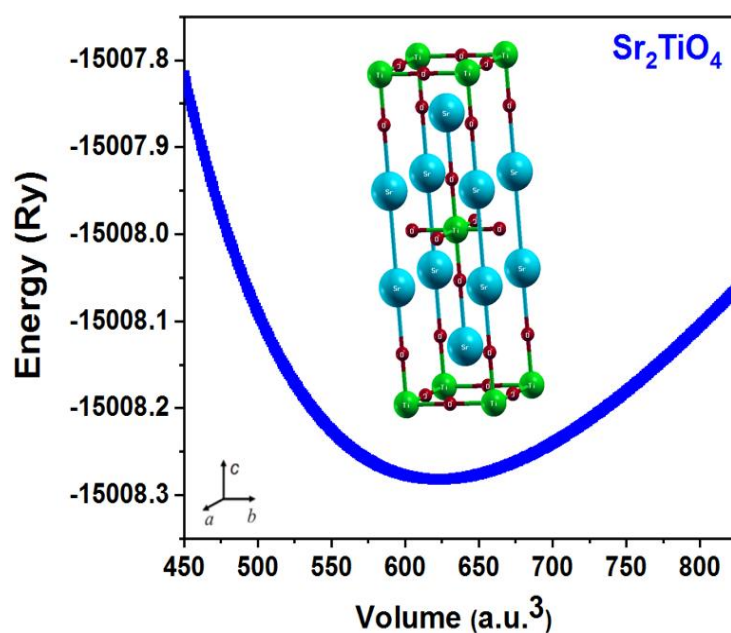


Fig. IV. 10. Vue schématique de Sr_2TiO_4 .

Tableau IV. 4. Groupe d'espace, volume V (a.u³) et constantes de réseau pour les composés Sr₂TiO₄ et Sr₂TiO_{4-x}Y_x.

Travail actuel						Théorie	Expérimental
Composés	Numéro et nom du groupe d'espace	V (a.u ³)	a(Å)	b/a	c/a		
Sr ₂ TiO ₄	139(I4/mmm)	622,07	3,91	1	3,23	a = b = 3,9 Å [210] c = 12,6 Å	a = b = 3,890 Å c = 12,585 Å [211]
Sr ₂ TiO _{3,875} S _{0,125}	99 (P4mm)	5073,16	3,73	1	3,63		
Sr ₂ TiO _{3,875} Se _{0,125}	99 (P4mm)	5124,29	3,77	1	3,55		
Sr ₂ TiO _{3,875} Te _{0,125}	99 (P4mm)	5418,61	3,51	1	4,62		
Sr ₂ TiO _{3,75} S _{0,25}	25 (Pmm2)	2598,33	3,50	1.14	3,92		
Sr ₂ TiO _{3,75} Se _{0,25}	25 (Pmm2)	2639,54	3,87	0.99	3,41		
Sr ₂ TiO _{3,75} Te _{0,25}	25 (Pmm2)	2756,60	3,10	1.31	5,28		
Sr ₂ TiO _{3,5} S _{0,5}	25 (Pmm2)	2720,96	4,44	0.93	3,20		(--)
Sr ₂ TiO _{3,5} Se _{0,5}	25 (Pmm2)	2804,55	3,91	0.96	3,63		
Sr ₂ TiO _{3,5} Te _{0,5}	25 (Pmm2)	2975,96	3,30	1.39	4,54		
Sr ₂ TiO ₃ S	123(P4/mmm)	2942,15	3,91	1	3,65		
Sr ₂ TiO ₃ Se	123(P4/mmm)	3085,95	4,03	1	3,94		
Sr ₂ TiO ₃ Te	25 (Pmm2)	3456,70	3,99	1.16	3,71		

IV. 2. 2. 2. Énergie de formation

Pour évaluer la faisabilité de la synthèse et discuter de la stabilité relative des systèmes étudiés, les énergies de formation sont calculées selon la formule suivante:

$$E_f(\text{pristine}) = E(\text{Sr}_2\text{TiO}_4) - 2\mu_{\text{Sr}} - \mu_{\text{Ti}} - 4\mu_{\text{O}} \quad (\text{IV.15})$$

$$E_f(\text{doped}) = E(\text{Sr}_2\text{TiO}_{4-x}\text{Y}_x) - E(\text{Sr}_2\text{TiO}_4) + n_{\text{O}}\mu_{\text{O}} - n_{\text{Y}}\mu_{\text{Y}} \quad (\text{IV.16})$$

Où $E(\text{Sr}_2\text{TiO}_{4-x}\text{Y}_x)$ est l'énergie totale des composés dopés $E(\text{Sr}_2\text{TiO}_4)$ désigne l'énergie totale du Sr₂TiO₄ pur. n_{Y} et n_{O} (Y = S, Se, Te) présentent les nombres d'atomes introduits et retirés. μ_{Sr} , μ_{Ti} , μ_{O} , μ_{Y} représentent le potentiel chimique des éléments strontium, titane, oxygène et chalcogène, respectivement. Pour la plupart des atomes, les potentiels chimiques sont égaux aux énergies totales DFT de leurs états de référence [213]. Les énergies de formation calculées des structures dopées sont rassemblées dans le **Tableau IV. 5**. Les résultats révèlent que les énergies de formation des structures dopées augmentent avec la concentration croissante du dopant. Évidemment, la structure la plus stable a une faible énergie de formation. Le résultat

calculé de E_f (pur) est de $-4,039$ eV, ce qui est, dans une certaine mesure, proche des expériences rapportées précédemment [214]. Alors que la stabilité est affaiblie à cause des modifications électroniques après le dopage. Concernant les alliages quaternaires $\text{Sr}_2\text{TiO}_{4-x}\text{S}_x$, $\text{Sr}_2\text{TiO}_{4-x}\text{Se}_x$ ($x = 0,125 ; 0,25 ; 0,5$) et $\text{Sr}_2\text{TiO}_{4-x}\text{Te}_x$ ($x = 0,125 ; 0,25$), les énergies de formation prennent des valeurs négatives révélant que ces systèmes sont thermodynamiquement stables et peuvent être facilement préparés dans l'expérimentale. Néanmoins, plusieurs pérovskites dopées avec une énergie de formation plus grande sont synthétisées dans l'expérience avec succès en contrôlant la voie réactive, comme suggéré dans les Réf. [215-217]. Par conséquent, l'énergie de formation positive trouvée pour $\text{Sr}_2\text{TiO}_{4-x}\text{S}_x$, $\text{Sr}_2\text{TiO}_{4-x}\text{Se}_x$ ($x = 1$) et $\text{Sr}_2\text{TiO}_{4-x}\text{Te}_x$ ($x = 0,5; 1$) ne devrait pas être un obstacle pour la synthèse des systèmes mentionnés précédemment. Les résultats obtenus peuvent fournir des indications pour la recherche expérimentale.

Tableau IV. 5. Bande interdite électronique E_g (eV), module de masse B (GPa) et ses dérivés sous pression B' , énergie de formation E_f (eV) pour les composés Sr_2TiO_4 et $\text{Sr}_2\text{TiO}_{4-x}\text{Y}_x$.

Composés	E_g (eV)		E_f (eV)		B (GPa)	B'
	Travail actuel	Expérimental	Travail actuel	Expérimental		
Sr_2TiO_4	3,061	3,800 [218]	- 4,039	- 3,426 [214]	160,85	4,32
$\text{Sr}_2\text{TiO}_{3,875}\text{S}_{0,125}$	2,991		- 3,925		159,97	3,79
$\text{Sr}_2\text{TiO}_{3,875}\text{Se}_{0,125}$	2,149		- 3,774		148,86	4,18
$\text{Sr}_2\text{TiO}_{3,875}\text{Te}_{0,125}$	2,826		- 1,809		200,78	9,69
$\text{Sr}_2\text{TiO}_{3,75}\text{S}_{0,25}$	2,216		- 3,210		145,08	4,17
$\text{Sr}_2\text{TiO}_{3,75}\text{Se}_{0,25}$	2,020		- 3,410		145,76	3,95
$\text{Sr}_2\text{TiO}_{3,75}\text{Te}_{0,25}$	1,416		- 1,786		193,99	8,60
$\text{Sr}_2\text{TiO}_{3,5}\text{S}_{0,5}$	1,776	(--)	- 1,474	(--)	134,26	3,86
$\text{Sr}_2\text{TiO}_{3,5}\text{Se}_{0,5}$	1,293		- 1,428		129,83	3,77
$\text{Sr}_2\text{TiO}_{3,5}\text{Te}_{0,5}$	0,551		+ 0,138		116,87	4,81
$\text{Sr}_2\text{TiO}_3\text{S}$	1,556		+ 0,864		129,23	3,34
$\text{Sr}_2\text{TiO}_3\text{Se}$	0,996		+ 0,899		129,96	3,12
$\text{Sr}_2\text{TiO}_3\text{Te}$	0		+ 1,293		93,12	3,83

IV. 2. 2. 3. Comportement électronique

IV. 2. 2. 3. 1. Sr_2TiO_4 pur

Les densités d'états partielles et totales (PDOS et TDOS) calculées sont présentées dans **Fig. IV. 11** pour le composé Sr_2TiO_4 le long des points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, avec la fonction LSDA + TB-mBJ.

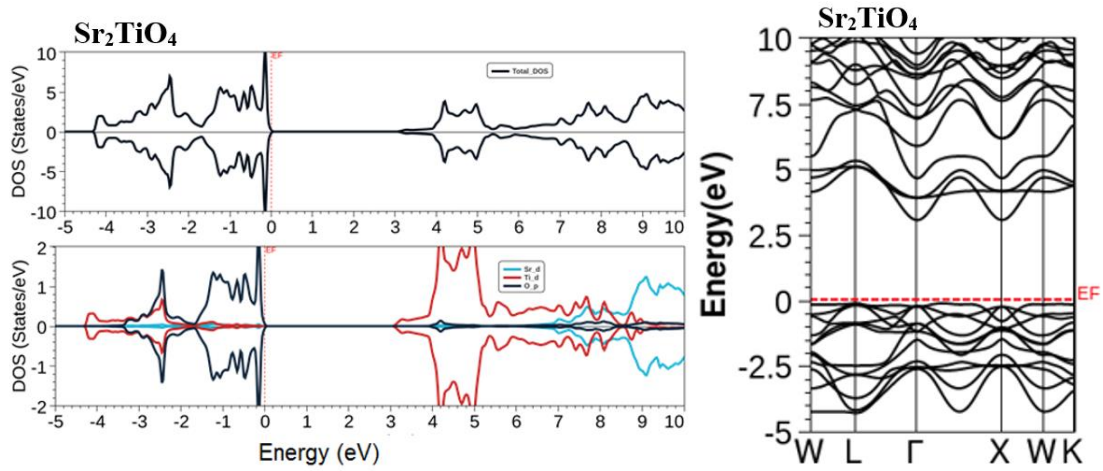


Fig. IV. 11. Structure de bande, densité d'état totale et partielle pour le Sr_2TiO_4 pur.

La structure de bande présente une bande interdite indirecte ($L - \Gamma$) de 3,061 eV qui est en accord substantiel avec certaines mesures récentes de spectroscopie de photoémission dans l'ultraviolet et les rayons X [218]. On peut observer sur la **Fig. IV. 11** que les bandes le long des directions de la zone de Brillouin sont largement fluctuantes et significativement anisotropes en raison de la structure en couches des composés Ruddlesden-Popper.

La densité d'état indique que la partie supérieure de la bande de valence est dérivée des états O-2p. Une hybridation significative entre les orbitales Ti-3d et O-2p se prononce dans les régions d'énergie de liaison faibles entre -4 eV et -2 eV indiquant que le type de liaison est covalent. La partie la plus basse de la bande de conduction provient principalement des états Ti-3d avec un mélange substantiel d'orbitales Sr-d. Un léger chevauchement des PDOS entre les atomes de Sr et de O indique l'ionicté des liaisons Sr-O. Indubitablement, l'interaction entre les états Ti-3d et O-2p et leurs positions énergétiques relatives décrivent les propriétés électroniques les plus importantes du composé Sr_2TiO_4 . Ces résultats sont en plein accord avec les investigations rapportées précédemment [219].

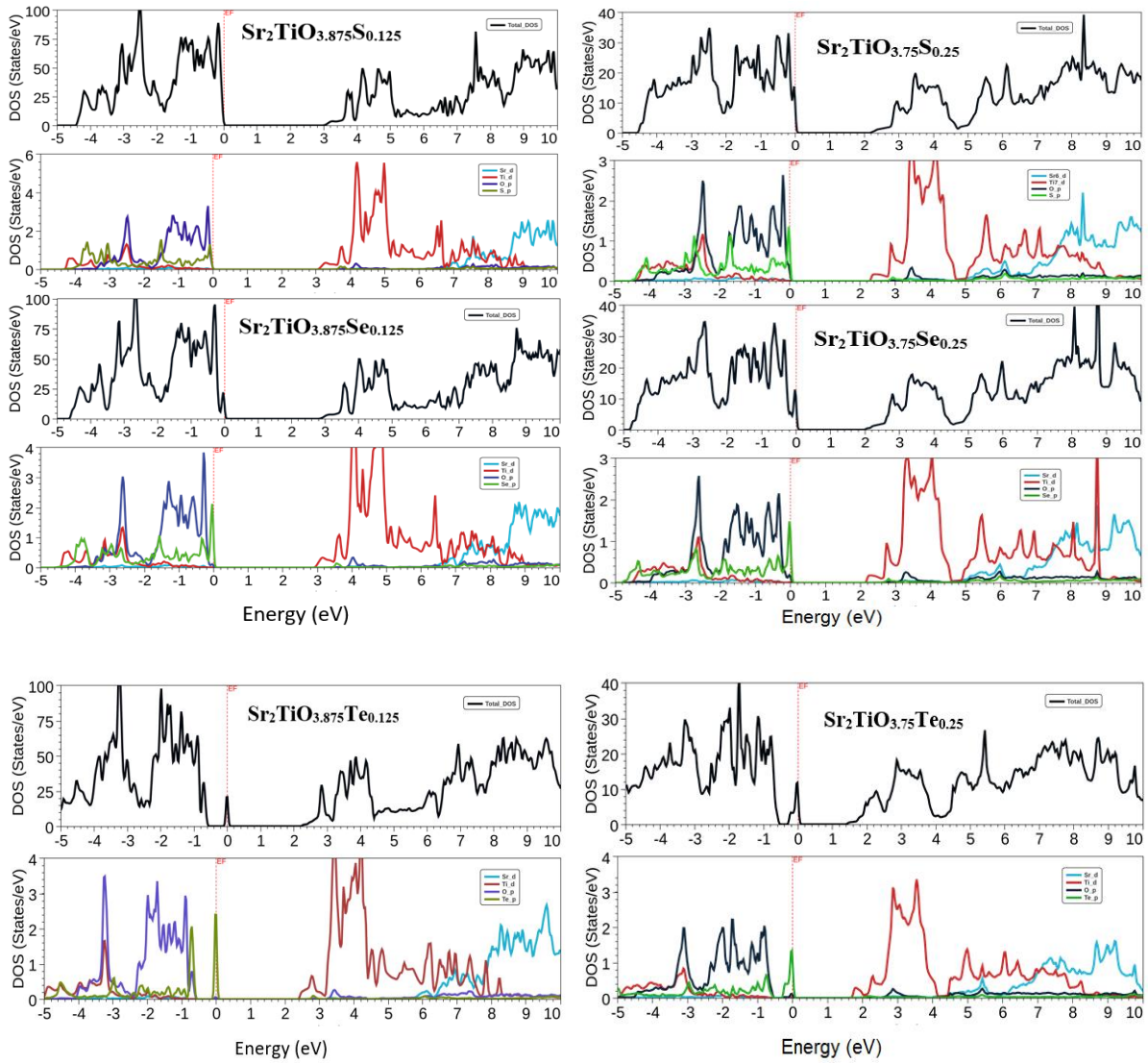
IV. 2. 2. 3. 2. Sr_2TiO_4 dopé

Pour élucider davantage la nature des propriétés électroniques, nous avons calculé les structures de bande, la densité totale d'états (TDOS) et la densité partielle d'états (PDOS) du $\text{Sr}_2\text{TiO}_{4-x}\text{Y}_x$ ($Y = \text{S, Se, Te}$). Après le dopage, de nouveaux états sont apparus dans les bandes de valence et de conduction. Par conséquent, les caractéristiques globales des propriétés électroniques sont modifiées. La **Fig. IV. 12** montre les tracés de TDOS et PDOS pour les alliages quaternaires $\text{Sr}_2\text{TiO}_{3.875}\text{Y}_{0.125}$, $\text{Sr}_2\text{TiO}_{3.75}\text{Y}_{0.25}$, $\text{Sr}_2\text{TiO}_{3.5}\text{Y}_{0.5}$ and $\text{Sr}_2\text{TiO}_3\text{Y}$ ($Y = \text{S, Se, Te}$). La première région de valence est principalement contribué par les orbitales O-2p et Y-p (S-3p, Se-4p et Te-5p), qui sont hybridées avec des états Ti-3d à des niveaux d'énergie inférieurs.

Le bas de la bande de conduction révèle une grande contribution des électrons Ti – 3d et Sr – d. Les résultats obtenus indiquent que le dopage par des éléments du groupe d'oxygène a influencé de manière significative la largeur de bande interdite (**Tableau IV. 5**). De toute évidence, la bande interdite électronique a diminué à un degré différent en fonction de la teneur en chalcogène sans déformer le comportement semi-conducteur, sauf pour $\text{Sr}_2\text{TiO}_3\text{Te}$ (bandes croisant fortement le niveau de Fermi). De plus, les écarts énergétiques des structures mentionnées ci-dessus sont réduits en raison de la variation de la mobilité de leurs porteurs de charge. Une estimation rapide suggère que le niveau de Fermi se déplace vers le bas de la bande de valence indiquant que tous les composés dopés ont un comportement conducteur de type p. En termes généraux, la valeur optimale reflétant le maximum théorique de l'efficacité de conversion de puissance (*PCE*) pour un semi-conducteur est de 1,4 eV [220]. Les bandes interdites actuelles sont de 1,556 eV pour $\text{Sr}_2\text{TiO}_3\text{S}$, 1,293 eV pour $\text{Sr}_2\text{TiO}_{3.5}\text{Se}_{0.5}$, et 1,416 eV pour $\text{Sr}_2\text{TiO}_{3.75}\text{Te}_{0.25}$. Par conséquent, les résultats de cette étude sont avantageux pour l'absorption de la lumière visible. Comme le montre la **Fig. IV. 13**, les structures de bandes simulées révèlent que les composés $\text{Sr}_2\text{TiO}_{4-x}\text{S}_x$ ($x = 0,125 ; 0,25 ; 0,5 ; 1$), $\text{Sr}_2\text{TiO}_{4-x}\text{Se}_x$ ($x = 0,125 ; 0,25 ; 0,5 ; 1$), and $\text{Sr}_2\text{TiO}_{4-x}\text{Te}_x$ ($x = 0,125 ; 0,25 ; 0,5$) restent des semi-conducteurs avec une bande interdite directe, parce que les bandes de valence supérieure et de conduction inférieure se trouvent au même point Γ . La nature de la structure de bande passe d'indirecte à directe dans les matériaux dopés.

D'autre part, le couplage spin-orbite (SOC) ou l'interaction spin-orbite dans le système est considéré comme un effet relativiste, provoquant la séparation des bandes électroniques ainsi que les décalages des niveaux d'énergie des électrons. Ce phénomène est principalement attribué à l'interaction électromagnétique entre le dipôle magnétique de l'électron et le champ électrostatique du noyau à charge positive. L'effet SOC est très important pour les éléments lourds en raison de l'effet relativiste, qui donne lieu au fractionnement de différents niveaux d'énergie et conduit à différentes énergies de transition. Rappelons que la bande interdite globale dans les alliages dopés diminue par rapport au Sr_2TiO_4 pur tandis que le système reste toujours semi-conducteur. En fait, l'incorporation de chalcogènes réduit efficacement la bande interdite électronique (E_g) et le niveau de réduction de la bande interdite peut être contrôlé en variant la quantité de dopant et la taille de l'anion de S à Te. Comme nous l'avons décrit précédemment, ce rétrécissement pourrait également être attribué à l'effet *exchange splitting* de Ti – 3d causée par le couplage spin-orbite. Les propriétés optiques, à savoir la capacité

d'absorption, sont carrément liées et influencées par les valeurs de E_g comme nous avons récemment rapporté et confirmées dans la section en bas.



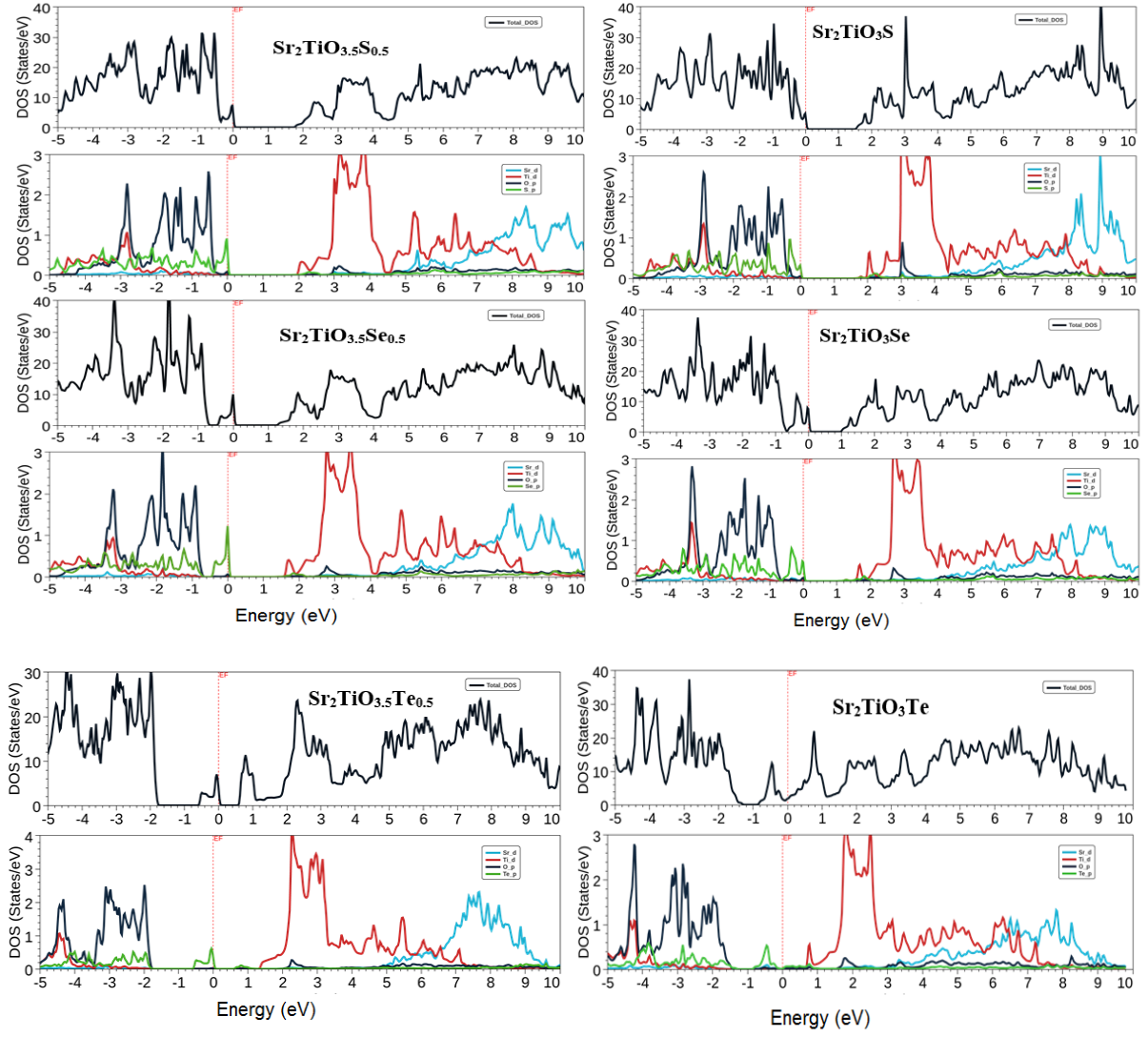
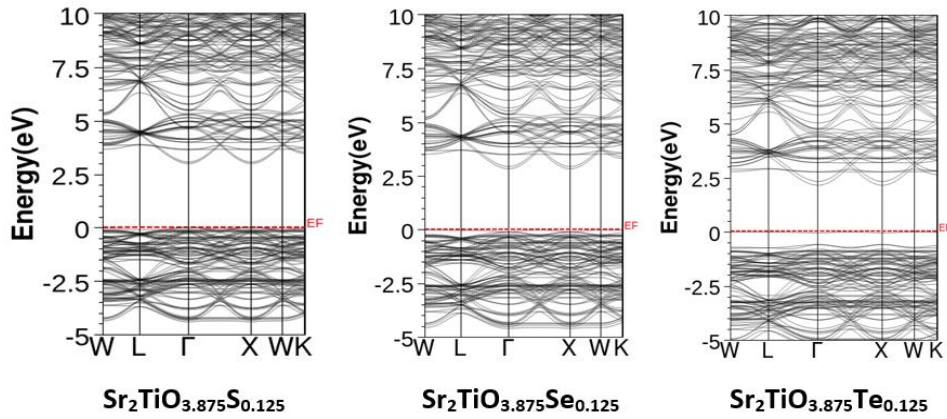


Fig. IV. 12. Densités d'états totale et partielle pour les composés $\text{Sr}_2\text{TiO}_{4-x}\text{Y}_x$ ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$).



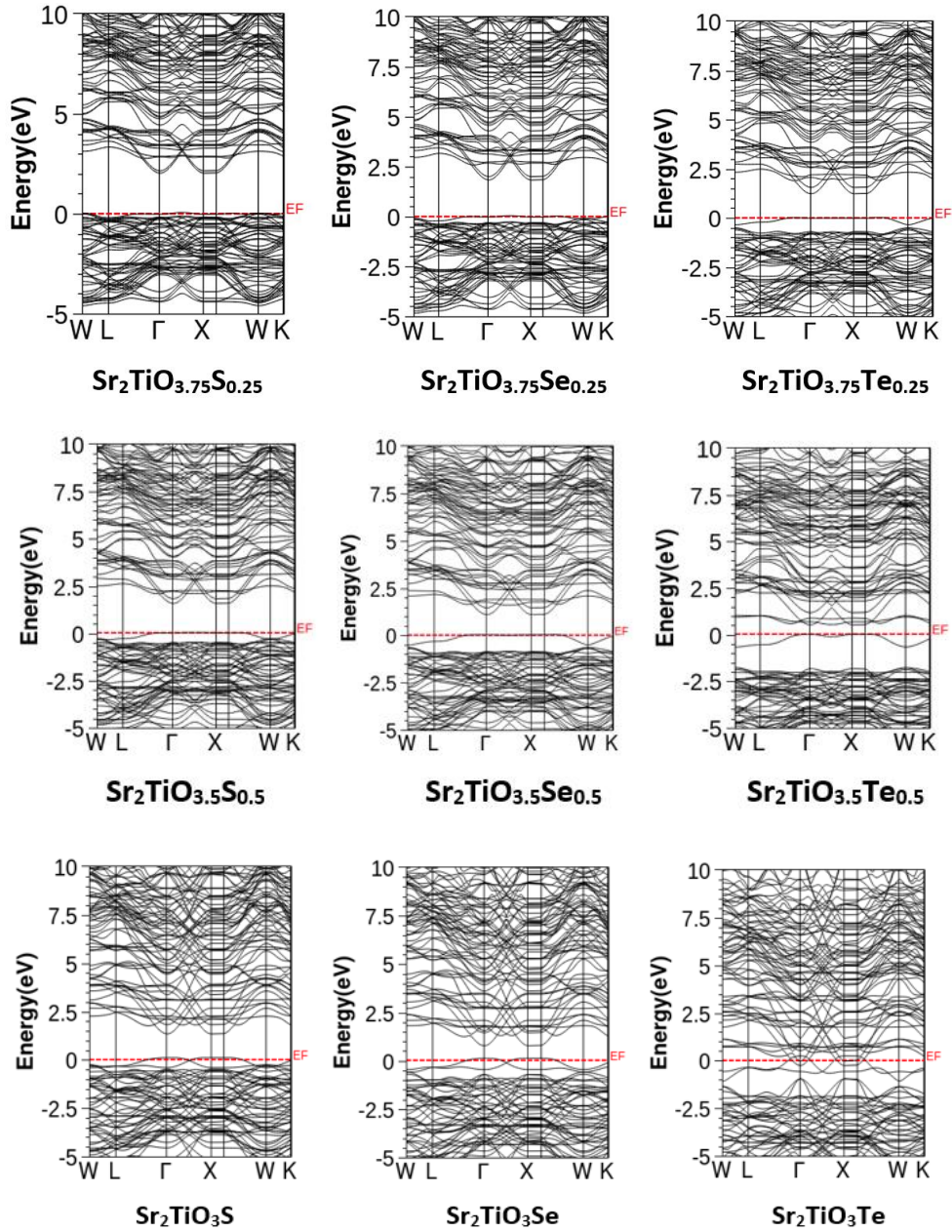


Fig. IV. 13. Structures de bande pour les composés $\text{Sr}_2\text{TiO}_{4-x}\text{Y}_x$ ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$).

IV. 2. 2. 4. Comportement optique

L'étude des propriétés optiques s'est avérée être un outil puissant pour comprendre les propriétés électroniques des matériaux. Dans cette section, les propriétés optiques sont réalisées en utilisant la fonction TB-mBJ en raison de son succès dans la détermination de la bande interdite optique avec une précision appréciable. Les propriétés optiques sont définies par la fonction diélectrique mentionnée dans la partie précédente.

IV. 2. 2. 4. 1. Coefficient d'absorption optique et conductivité optique

Le spectre d'absorption optique des matériaux semi-conducteurs est une condition préalable importante pour décrire leur composition et leur bande interdite optique. En outre, les spectres

d'absorption optique des composés semi-conducteurs sont subdivisés en trois plages principales. La première découle des défauts et des impuretés (faible absorption). La dernière fournit la bande interdite optique (forte absorption). Alors que la région intermédiaire se produit en raison de la perturbation de la structure et du désordre du système [221]. Par conséquent, une grande amélioration du coefficient d'absorption optique permet une utilisation plus large de l'énergie solaire.

La dépendance du coefficient d'absorption optique par rapport à la longueur d'onde incidente est représentée sur la **Fig. IV. 14**. Les spectres d'absorption illustrent que le Sr_2TiO_4 a un large coefficient d'absorption dans la lumière ultraviolette supérieure à $4,105 \text{ cm}^{-1}$ à $\lambda = 250 \text{ nm}$ et se comporte comme un matériau transparent dans les domaines visible et infrarouge. Les résultats obtenus sont en bon accord avec d'autres travaux antérieurs. En revanche, le bord d'absorption s'étend dans le domaine de la lumière visible (380~790 nm) lorsque le Sr_2TiO_4 est dopé avec des chalcogènes. La **Fig. IV. 14** montre que le coefficient d'absorption optique est déplacé vers les plus grandes longueurs d'onde lorsque la concentration en chalcogènes augmente. Indubitablement, l'intensité et la netteté des pics dans le spectre d'absorption dépendent fortement du nombre d'états occupés et non occupés, ainsi que de la dégénérescence des niveaux d'énergie, comme déjà expliqué dans la partie précédente. Des pics extrêmement faibles apparaissent dans le spectre visible conduisant à une intensité d'absorption moyenne égale à $4.5.10^4 \text{ cm}^{-1}$, 1.10^5 cm^{-1} , $2.5.10^5 \text{ cm}^{-1}$, à $\lambda = 400 \text{ nm}$ pour $\text{Sr}_2\text{TiO}_{3.75}\text{S}_{0.25}$, $\text{Sr}_2\text{TiO}_{3.75}\text{Se}_{0.25}$ et $\text{Sr}_2\text{TiO}_{3.75}\text{Te}_{0.25}$, respectivement. Alors qu'une absorption étendue se produit pour les alliages quaternaires $\text{Sr}_2\text{TiO}_{3.5}\text{Y}_{0.5}$ ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) et $\text{Sr}_2\text{TiO}_3\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$).

D'une manière ou d'une autre, les niveaux d'énergie des impuretés localisés induits dans la bande interdite après le dopage améliorent la capacité d'absorption dans le visible. Ces améliorations sont obtenues grâce à l'énergie des photons qui est extrêmement élevée par rapport à la bande interdite, ce qui rend les photons fortement absorbés ($h\nu > E_g$). Les bords d'absorption qui se produisent à des longueurs d'onde plus longues ou à des énergies plus courtes (**Fig. IV. 14**), représentent la limite de la région interdite ($h\nu = E_g$) pour chaque composé dopé, et génèrent une forte diminution de la capacité d'absorption. Généralement, le comportement antérieur apparaît lorsque la bande interdite électronique est supérieure à l'énergie des photons excités ($h\nu < E_g$). Par conséquent, dans cette gamme, les transitions optiques ne sont pas autorisées des états remplis aux états vides. Les résultats suggèrent que la bande interdite du Sr_2TiO_4 ($E_g \sim 3.061 \text{ eV}$) est substantiellement abaissée en augmentant la teneur en chalcogène et la taille des anions. Chaque valeur de E_g (listée dans le **Tableau IV**.

5) correspond à une longueur d'onde particulière, ce qui pourrait justifier le décalage observé dans les fortes diminutions (**Fig. IV. 14**).

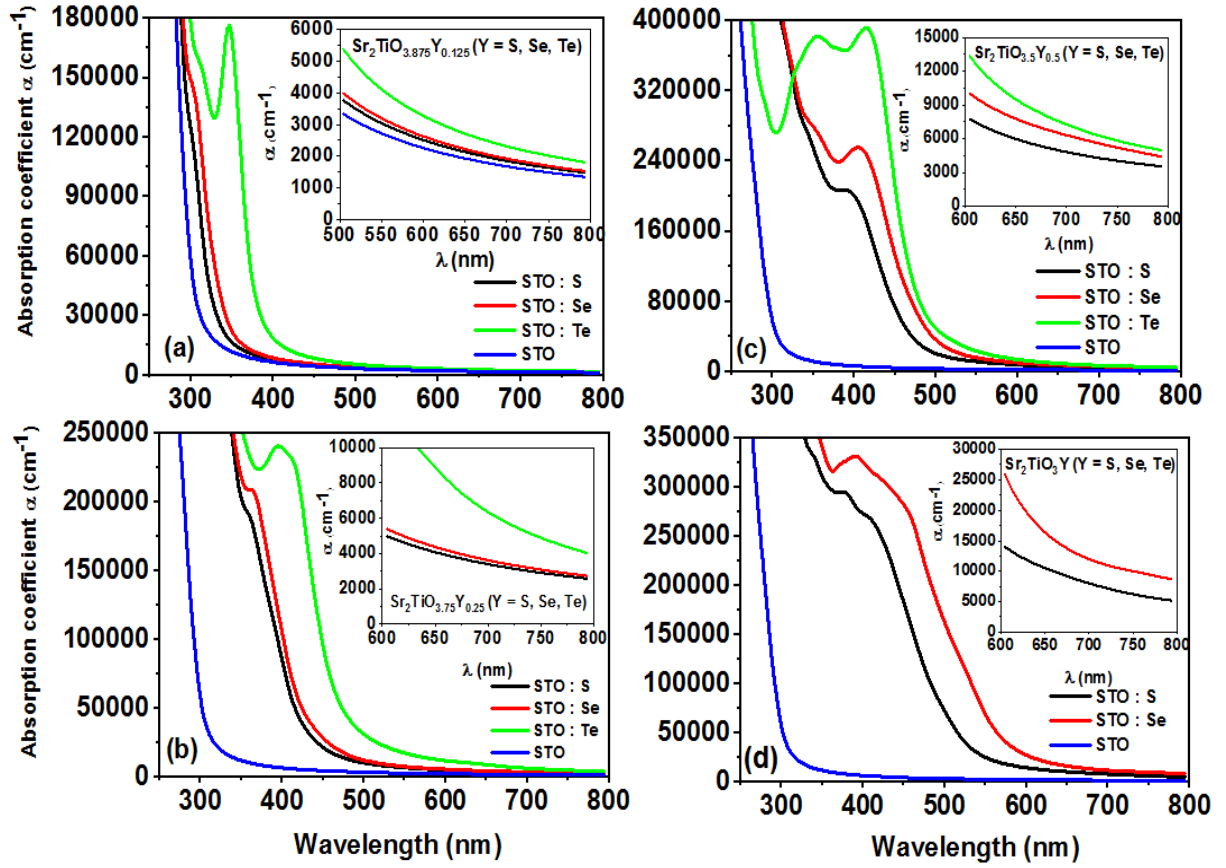


Fig. IV. 14. Coefficient d'absorption pour le Sr_2TiO_4 pur et dopé avec des éléments chalcogènes.

La conductivité optique est l'un des paramètres optiques importants qui mesure le degré de transport des électrons dans une substance. La conductivité optique simulée pour tous les composés étudiés est représentée dans la **Fig. IV. 15**. De même que pour le coefficient d'absorption, la **Fig. IV. 15** montre que le Sr_2TiO_4 présente une conductivité optique significative à la lumière ultraviolette. En incorporant des éléments chalcogènes, les pics sont progressivement déplacés vers des longueurs d'onde plus grandes, ce qui est assez impressionnant pour les applications optoélectroniques et les dispositifs de cellules solaires.

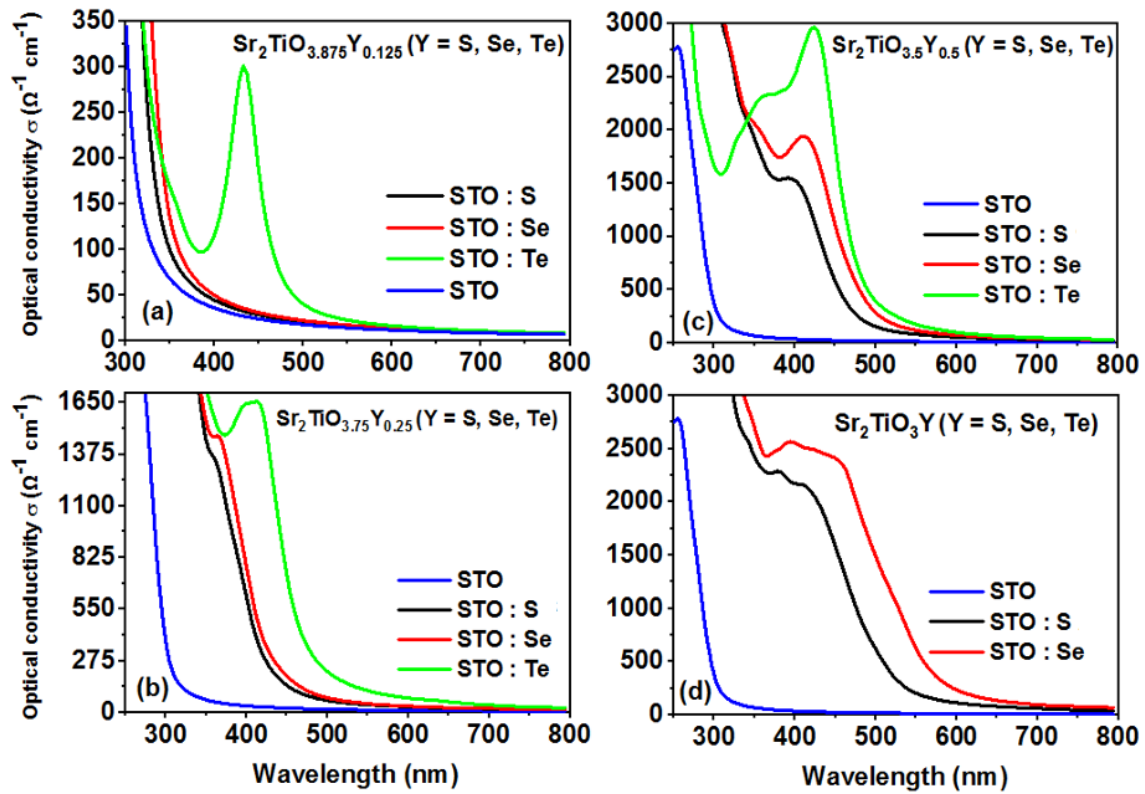


Fig. IV. 15. Conductivité optique pour le Sr_2TiO_4 pur et dopé avec des éléments chalcogènes.

IV. 2. 2. 4. 2. Gap optique et énergie d'Urbach

La relation entre le coefficient d'absorption, l'énergie photonique incidente et la bande interdite optique peut être obtenue en utilisant la relation de Tauc dans la région de haute absorption, comme indiqué ci-dessus.

Comme illustré dans la **Fig. IV. 16** et **Fig. IV. 17**, les bandes interdites optiques E_g^{opt} sont obtenues en traçant $(\alpha h\nu)^m = f(h\nu)$ et en prolongeant la ligne droite pour intercepter l'axe $(h\nu)$ à $(\alpha h\nu)^m = 0$. Les valeurs extraites de la bande interdite optique sont illustrées dans la **Fig. IV. 19** et le **Tableau IV. 6**. En poursuivant l'analyse, on observe que les bandes interdites optiques sont progressivement réduites lorsque la concentration en chalcogènes augmente. La région des bandes interdites est appropriée pour des applications dans diverses architectures solaires et dispositifs optoélectroniques.

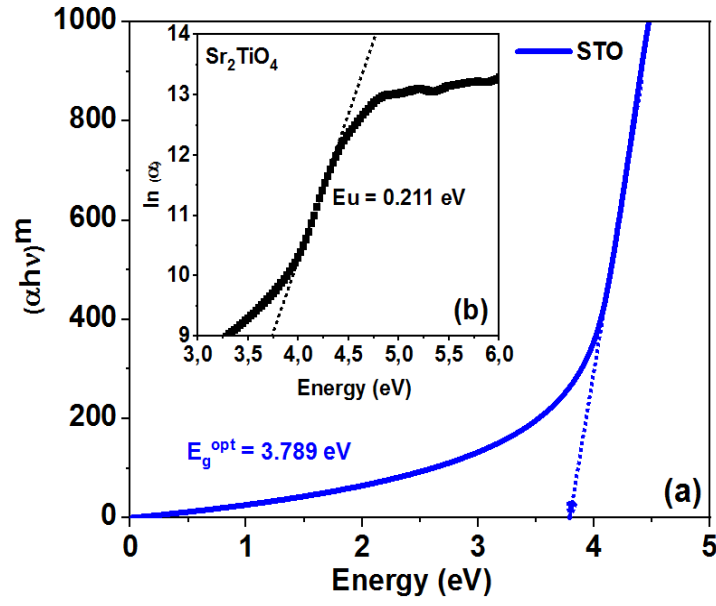


Fig. IV. 16. Estimation du gap optique et de l'énergie d'Urbach pour le Sr_2TiO_4 pur.

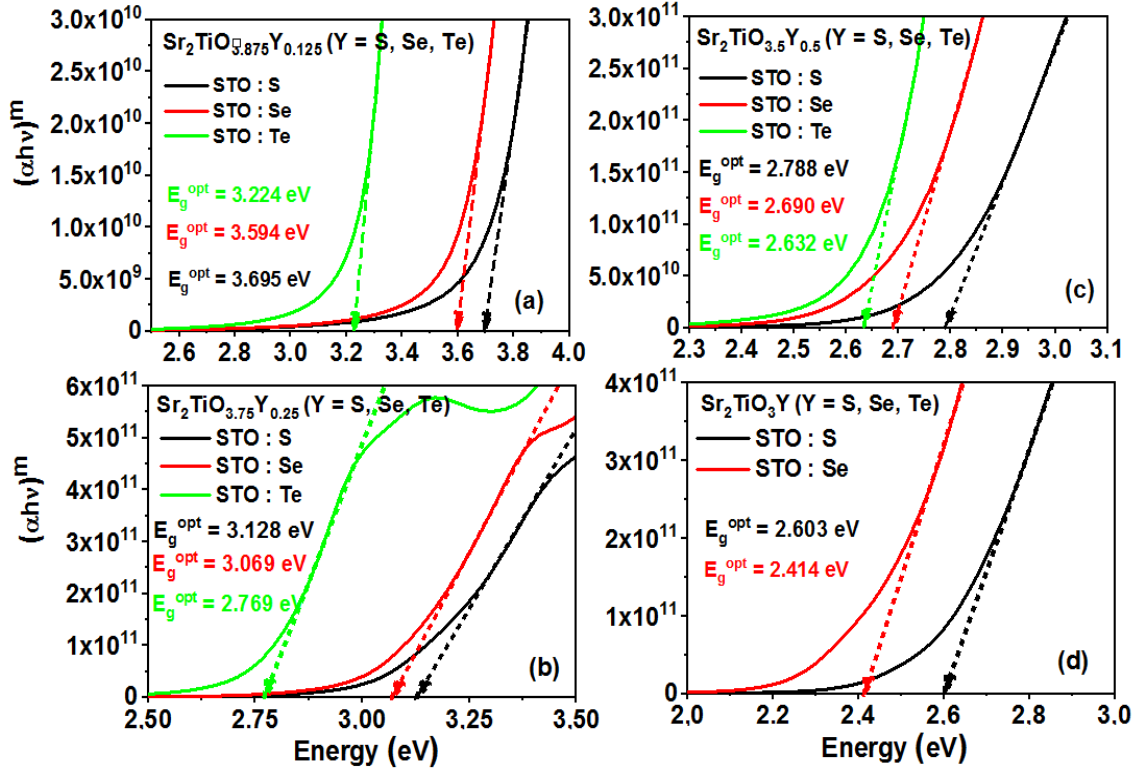


Fig. IV. 17. Tracé de $(\alpha h\nu)^m = f(h\nu)$ pour l'estimation du gap optique.

Composés	Energie d'Urbach E_U (eV)		Gap optique E_g^{opt} (eV)
	Travail actuel	Travail actuel	Expérimental
Sr_2TiO_4	0,211	3,789	3,330 [220]
$Sr_2TiO_{3.875}S_{0.125}$	0,236	3,695	
$Sr_2TiO_{3.875}Se_{0.125}$	0,333	3,594	
$Sr_2TiO_{3.875}Te_{0.125}$	0,209	3,224	
$Sr_2TiO_{3.75}S_{0.25}$	0,234	3,128	
$Sr_2TiO_{3.75}Se_{0.25}$	0,230	3,069	
$Sr_2TiO_{3.75}Te_{0.25}$	0,258	2,769	
$Sr_2TiO_{3.5}S_{0.5}$	0,252	2,788	(--)
$Sr_2TiO_{3.5}Se_{0.5}$	0,239	2,690	
$Sr_2TiO_{3.5}Te_{0.5}$	0,270	2,632	
Sr_2TiO_3S	0,477	2,603	
Sr_2TiO_3Se	0,489	2,414	
Sr_2TiO_3Te	--	--	

Tableau IV. 6. Énergie d'Urbach E_U (eV) et la bande interdite optique E_g^{opt} (eV) pour les composés Sr_2TiO_4 et $Sr_2TiO_{4-x}Y_x$.

Les désordres structuraux et de défauts (L'énergie d'Urbach) peuvent être obtenus graphiquement à partir de l'inverse de la pente de la ligne droite du tracé de $\ln(\alpha)$ (α est le coefficient d'absorption) en fonction de l'énergie des photons incidents $h\nu$ (**Fig. IV. 18**), comme expliqué dans la partie (IV. 2). Il est observé que les valeurs de l'énergie d'Urbach (E_U) augmentent avec la concentration en chalcogènes en raison de l'aggravation des états de désordre et de défaut dans les composés dopés. Plus intéressant encore, la largeur de l'énergie d'Urbach varie inversement au comportement de la bande interdite optique. Cette relation mutuelle entre l'énergie de gap optique et l'énergie d'Urbach est observée pour d'autres semi-conducteurs [222,223] et confirmé par les résultats de la partie (IV. 2) (**Fig. IV. 19**).

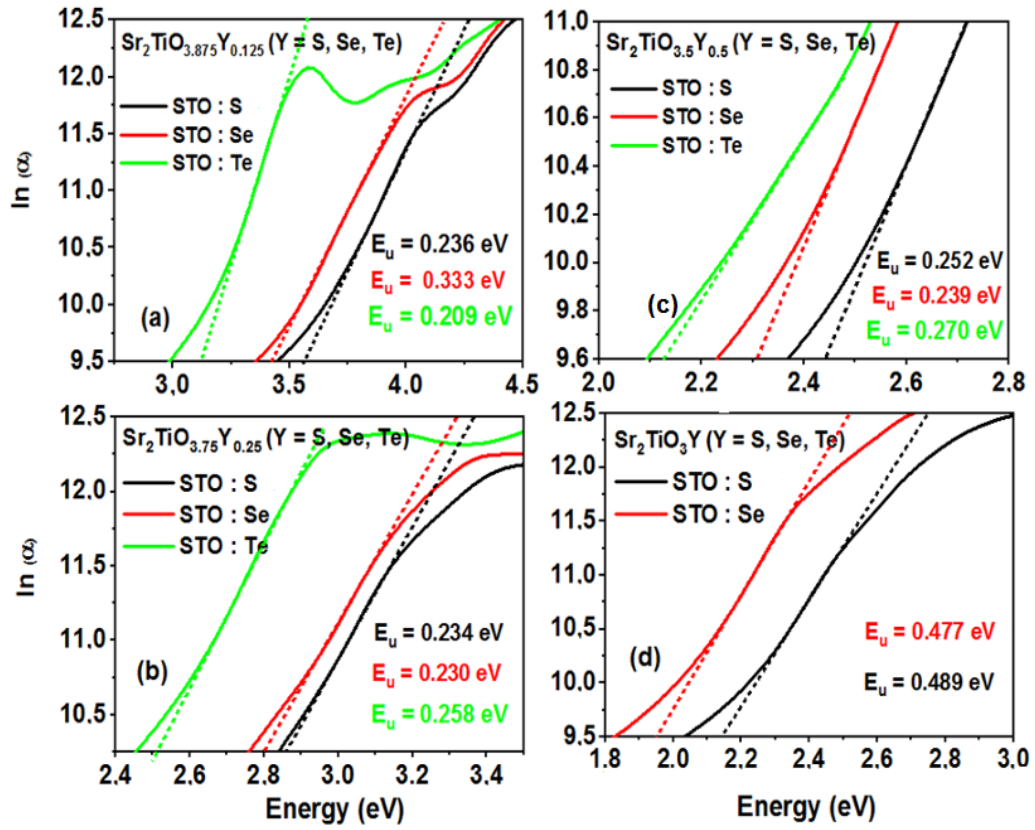


Fig. IV. 18. Tracé de $\ln(\alpha) = f(h\nu)$ à partir duquel on peut obtenir l'énergie d'Urbach.

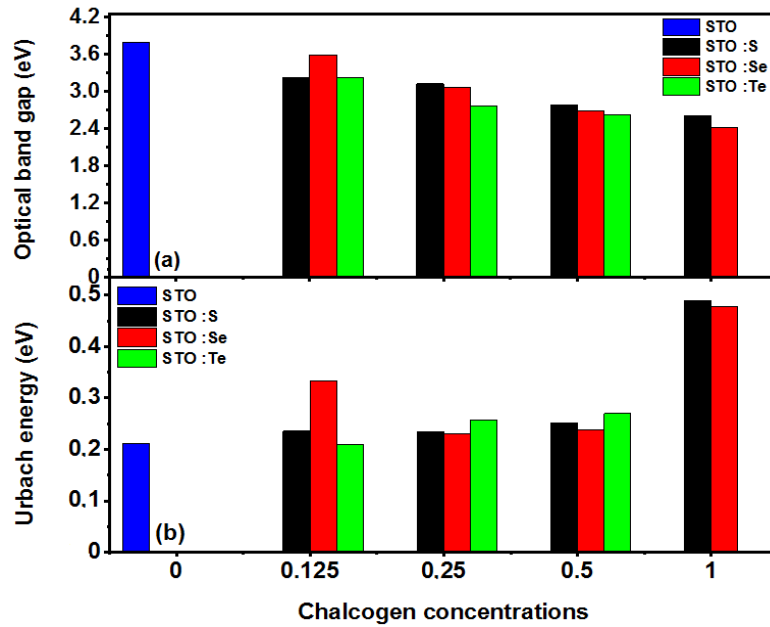


Fig. IV. 19. Bandes interdites optiques et les énergies d'Urbach de Sr_2TiO_4 en fonction des concentrations de chalcogènes.

IV. 3. Conclusion

En résumé, nous avons étudié dans ce chapitre les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques du pérovskite simple BaTiO_3 et en couche Sr_2TiO_4 dopé aux chalcogènes (S, Se, Te) en utilisant des calculs de premier principe basés sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Les résultats ont prouvés que le dopage avec des éléments du groupe d'oxygène réduit efficacement le gap électronique en augmentant la concentration de chalcogènes. Par conséquent, le coefficient d'absorption et la conductivité optique, des composés étudiés, sont progressivement déplacés vers le spectre visible, et ceci est particulièrement vrai pour les plus grandes concentrations de dopants. Tous les essais de dopage conduisent à un rétrécissement des énergies de formation. Par suite, les systèmes deviennent un peu moins stables par rapport à l'état pur. Cependant, ces faibles valeurs sont toujours dans la gamme acceptable de la stabilité thermodynamique. L'incorporation de l'atome Te entraîne une augmentation de la conductivité électrique du composé BaTiO_3 , ce qui le rend utile pour les applications thermoélectriques. Une conclusion importante de cette étude est que l'investigation théorique est suffisamment précise pour être utilisée, également, dans les applications optoélectroniques, bien qu'elle doive être confirmée par l'expérimental.

CHAPITRE 5
SUBSTITUTION ATOMIQUE ET DÉFORMATION
DANS LES PÉROVSKITES EN COUCHES

V. Introduction

Parmi les nouvelles manières de produire de l'électricité nous trouvons la thermoélectricité. Son principe est simple : un matériau transforme directement de la chaleur en électricité, ou déplace des calories par l'application d'un courant électrique [224,225]. En effet, le passage du courant électrique dans les conducteurs ou les semi-conducteurs s'accompagne de phénomènes thermiques. De façon plus générale, on rencontre toujours simultanément, dans les conducteurs ou aux jonctions des conducteurs/semi-conducteurs, des phénomènes thermiques et des phénomènes électriques. Certains d'entre eux, tel l'effet Joule, ne dépendent pas du sens de passage du courant (il y a toujours dégagement de chaleur par effet Joule, jamais absorption) ; d'autres, au contraire, en dépendent [226]. Dans ce chapitre, nous avons pris un chemin différent, et nous avons étudiées, dans deux grandes sections, les effets de substitution par le fluor et de la déformation uniaxiale sur les propriétés électroniques, optiques et thermoélectrique de supraconducteur non conventionnel Sr_2RuO_4 .

V. 1. Effets de la substitution et la déformation uniaxiale sur les propriétés structurales, électroniques et optiques de Sr_2RuO_4 en utilisant le potentiel TB-mBJ

Dans cette partie, nous avons étudiées les effets de substitution par le fluor et de la déformation uniaxiale sur les propriétés structurelle, électroniques et optiques du supraconducteur Sr_2RuO_4 à l'aide de calculs de premier principe. La simulation de la structure de bande suggère un état fondamental métallique pour le Sr_2RuO_4 tandis que l'introduction du fluor ouvre la bande interdite du matériau susmentionné. Nos résultats ont révélés que le $\text{Sr}_2\text{RuO}_{4-x}\text{F}_x$ ($x = 2$) est un semi-conducteur indirect. Les propriétés électroniques de $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ peuvent être accordées en appliquant une contrainte externe de compression et de traction (CTS) et la capacité d'absorption est également améliorée sous pression. D'autres propriétés optiques telles que le gap optique, l'énergie d'Urbach et la conductivité optique dans les directions x et z sont étudiées. Les résultats obtenus pourraient être utiles pour les applications de dispositifs optoélectroniques à lumière visible.

V. 1. 1. Méthode de calcul

Dans cette partie (I), tous les calculs sont élaborés en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité polarisée par le spin (SP-DFT) basée sur la méthode du potentiel linéarisé à ondes planes augmentées (FP-LAPW) mise en œuvre dans le programme de simulation ab initio WIEN2k. L'approximation du gradient généralisé présentée par Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) est appliquée pour décrire les effets d'échange et de corrélation. Pour dépasser les lacunes dans le calcul des propriétés électroniques et obtenir des résultats optimaux, nous avons

également appliqué le potentiel d'échange de Tran Balaha modifié par Becke-Johnson (TB-mBJ). Les calculs statiques incluant la relaxation des paramètres de l'état fondamental sont effectués jusqu'à ce que les différences d'énergie entre les cycles de calcul successifs convergent vers moins de 10^{-6} Ry. Le potentiel de Fourier est utilisé dans le domaine interstitiel étendu avec $G_{\max}$ ayant une valeur de 16 Ry. La valeur maximale du moment angulaire $l_{\max}$ est fixée à 10. La convergence des forces est déterminée avec une précision de 10^{-4} eV/Å, tandis qu'une valeur de - 12,0 Ry est utilisée comme seuil d'énergie. Le produit du module maximal du vecteur réciproque ($K_{\max}$) et le plus petit de tous les rayons de la sphère atomique ($R_{\min}$) est étendu à 8. Les rayons muffin-tin de 2,30 u.a., 1,95 u.a. et 1,68 u.a. pour chaque élément Sr, Ru, O et F, respectivement, sont confirmés par l'optimisation de la structure. Initialement, le système est relaxé dans des conditions libres, ensuite, une contrainte externe de compression et de traction (CTS) est progressivement imposée. La structure est équilibrée à chaque pression et traction appliquée en considérant l'énergie totale minimale. Dans la zone Brillouin, nous avons utilisé 1000 k-points pour les calculs de champ autoconsistant (SCF).

V. 1. 2. Application à la pérovskite en couche Sr_2RuO_4

V. 1. 2. 1. Propriétés structurales

Avant le processus de substitution, la structure de Sr_2RuO_4 est assez similaire à celle du supraconducteur La_2CuO_4 avec le groupe d'espace $I4/mmm$ (n° 139). Les paramètres du réseau tétragonal sont $a_{\text{bulk}} = b_{\text{bulk}} = 3,849$ Å et $c_{\text{bulk}} = 12,788$ Å. Les valeurs obtenues sont légèrement inférieures aux résultats expérimentaux [227] et correspondent raisonnablement à d'autres études théoriques [227]. Les coordonnées atomiques fractionnaires sont données par Sr : 4e (0,0, Z_{Sr}) ; Ru : 2a (0,0,0) ; O₍₁₎: 4e (0,0, $Z_{\text{O}(1)}$) et O₍₂₎: 4c (0,0,5,0) ($Z_{\text{Sr}} = 0,3527$; $Z_{\text{O}(1)} = 0,1607$) [227]. Il y a deux sites différents d'atomes d'oxygène dans le Sr_2RuO_4 pur (O₍₁₎ et O₍₂₎). Nous avons simulé toutes les configurations de dopage et comparé leurs énergies libres totales afin d'identifier quelle substitution de site d'oxygène est la plus énergétiquement favorable. Les résultats ont révélé que l'énergie totale la plus faible se trouve sur le site O₍₂₎ que les autres (**Fig. V. 1- (a)**). Par conséquent, notre travail se concentre sur la prédiction des propriétés électroniques et optiques de l'alliage $\text{Sr}_2\text{RuO}_{4-x}\text{F}_x$ avec un nombre de concentrations $x = 2$. De plus, une supercellule 2x1x1 comprenant 8 atomes de strontium (Sr), 4 atomes de ruthénium (Ru) et 16 atomes d'oxygène (O) est adaptée pour la construction de la structure cristalline. $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ structure cristalline.

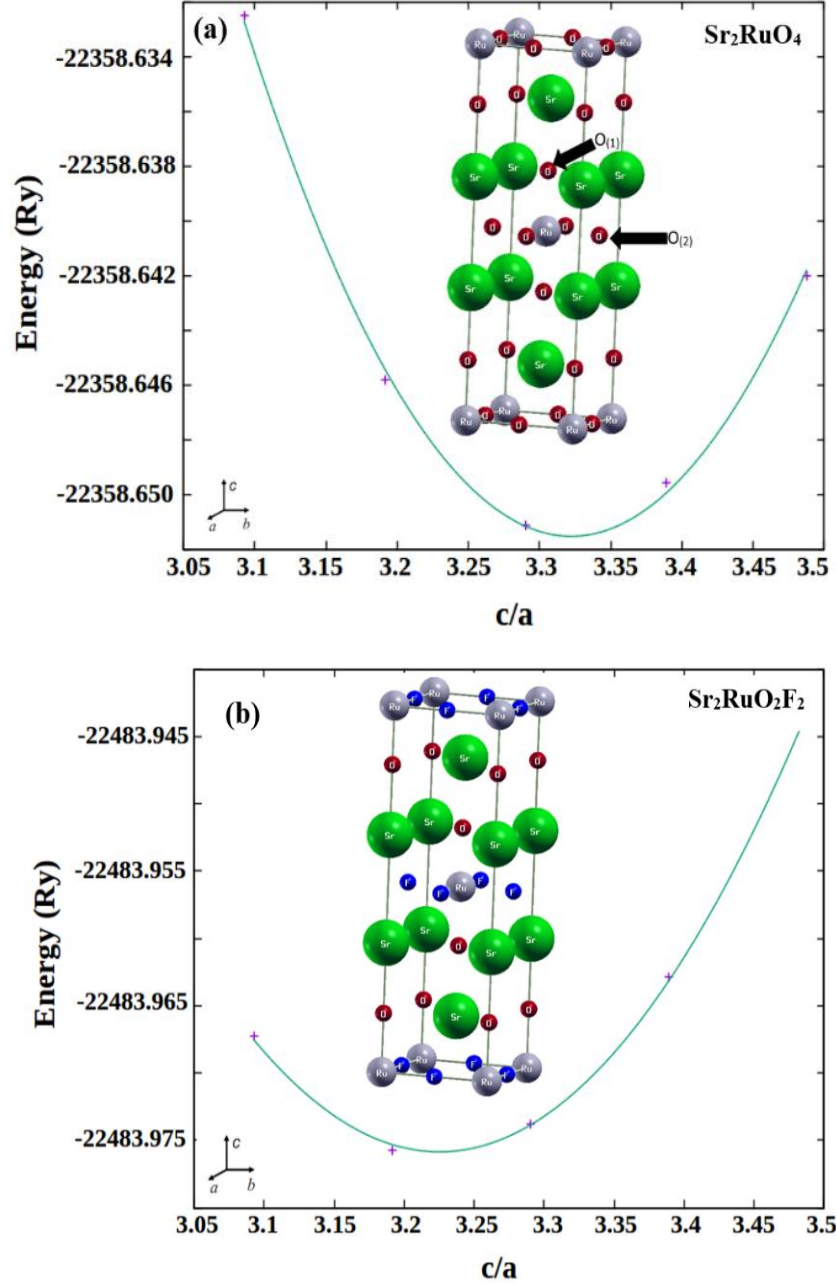


Fig. V. 1. Structures cristallines stables optimisées de Sr_2RuO_4 et $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$.

Dans l'analyse structurale, nous avons soigneusement optimisés l'alliage quaternaire $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ et calculés les paramètres du réseau. La substitution de l'oxygène par des atomes de fluor sur les sites $\text{O}_{(2)}$ produit une petite distorsion de la cellule unitaire primitive, tout en préservant une structure tétragonale ($I4/mmm$). D'après le **Tableau V. 1** il est clair que les paramètres de la maille s'étendent de $a_{\text{bulk}} = b_{\text{bulk}} = 3.849 \text{ \AA}$ et $c_{\text{bulk}} = 12,788 \text{ \AA}$ à $a_0 = b_0 = 3.981 \text{ \AA}$ et $c_0 = 13,232 \text{ \AA}$ en remplaçant $\text{O}_{(2)}$ par F. Ensuite, nous avons discuté des propriétés électroniques et optiques de l'alliage quaternaire de $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ lorsqu'une déformation uniaxiale externe est appliquée. Quantitativement, les effets de la déformation sur la direction c sont estimés en utilisant l'expression suivante:

$$\varepsilon = \frac{c-c_0}{c_0} \times 100 \% \quad (\text{V. 1})$$

Où c_0 et c sont les constantes de réseau du système non déformé et déformé, respectivement. Dans la présente étude, une large gamme de la déformation uniaxiale ε de -8% à 8% est appliquée. Les valeurs négatives de ε désignent la déformation uniaxiale de compression et les valeurs positives se réfèrent à la déformation de traction. D'une part, les résultats montrent que l'énergie totale du système déduite des calculs du champ autoconsistant (SCF) augmente à la fois avec l'augmentation de la déformation de compression de 0% à -8% et de la déformation de traction de 0% à +8%. Comme indiqué dans le **Tableau V. 1**, la déformation est appliquée sur l'axe c tandis que la structure est maintenue sans contrainte sur les axes a et b de la structure. D'autre part, plusieurs paramètres énergétiques peuvent être utilisés comme critères de stabilité des matières condensées. Dans ce rapport, pour évaluer la faisabilité de la synthèse et discuter de la stabilité relative des systèmes étudiés, leur énergie cohésive est calculée selon la formule suivante:

$$E_{\text{coh}} = \frac{1}{N} (E_{\text{total}} - n_{\text{Sr}}E_{\text{Sr}} - n_{\text{Ru}}E_{\text{Ru}} - n_{\text{O}}E_{\text{O}} - n_{\text{F}}E_{\text{F}}) \quad (\text{V. 2})$$

Où E_{total} est l'énergie totale du système. E_{Sr} , E_{Ru} , E_{O} et E_{F} désignent les énergies de Sr, Ru, O et F isolés, respectivement, calculées à partir de leurs états de référence. n_{Sr} , n_{Ru} , n_{O} et n_{F} représentent le nombre d'atomes de Sr, Ru, O et F du système. N représente le nombre total d'espèces dans une super cellule. Les énergies de cohésions estimées de toutes les structures sont rassemblées dans **Tableau V. 1**. De toute évidence, la structure la plus stable a une faible énergie cohésion. Le résultat calculé de E_{coh} (Sr_2RuO_4) est de - 0,5138 Ry/atom, ce qui révèle que la stabilité est affaiblie après le processus de substitution en raison des modifications électroniques (E_{coh} ($\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$) = - 0,2409 Ry/atom). Sur la base de la valeur négative de l'énergie de cohésion obtenue, les alliages quaternaires non déformés et déformés sont des alliages thermiquement stables. $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ sont thermodynamiquement stables et peuvent être facilement préparés dans l'expérience.

		$a = b$ (Å)	c (Å)	E_t (Ry)	E_{coh} (Ry/atom)
Sr₂RuO₄		3,849	12,788	-22357,5382	-0,5138
Sr₂RuO₂F₂	0%	3,981	13,232	-22455,5692	-0,2409
Tensile	2%	3,981	13,496	-22455,5035	-0,1752
	4%	3,981	13,761	-22455,4975	-0,1692
	6%	3,981	14,025	-22455,4929	-0,1646
	8%	3,981	14,290	-22455,4821	-0,1538
Compression	-2%	3,981	12,967	-22455,5177	-0,1894
	-4%	3,981	12,702	-22455,5076	-0,1793
	-6%	3,981	12,438	-22455,5072	-0,1789
	-8%	3,981	12,173	-22455,4585	-0,1302

Tableau. V. 1. Paramètres de la maille à l'équilibre de Sr₂RuO₄ et Sr₂RuO₂F₂ correspondant à l'énergie totale minimale (sous déformation uniaxiale) et à l'énergie de cohésion.

V. 1. 2. 2. Propriétés électroniques

V. 1. 2. 2. 1. Matériau pur : Sr₂RuO₄

Les propriétés électroniques de Sr₂RuO₄ sont étudiées par plusieurs auteurs au moyen de la théorie de la fonction de la densité en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) ou l'approximation du gradient généralisé (GGA). Dans la présente étude, le potentiel de d'échange et de corrélation est traité par une approche modifiée de Becke-Johnson pour calculer toutes les propriétés. Indubitablement, la DFT décrit de manière fiable l'énergie d'échange et de corrélation, en raison de l'existence d'une discontinuité dérivée de cette énergie par rapport au nombre d'électrons. Tran et al. [211], ont démontré que l'approche TB-mBJ développe à la fois des potentiels GGA et LDA pour une évaluation pertinente des propriétés électroniques des solides et des isolants.

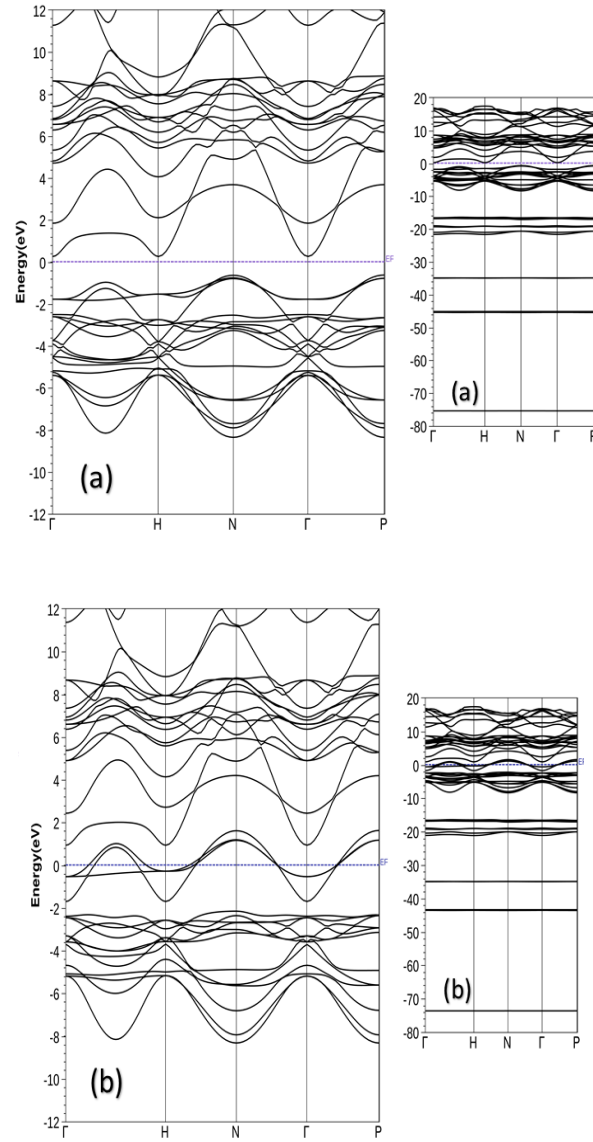


Fig. V. 2. Structure de bande polarisée en spin de Sr_2RuO_4 : **(a)** spin up et **(b)** spin down. La ligne pointillée indique la position du niveau de Fermi.

Le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, la structure de bande polarisée en spin de Sr_2RuO_4 calculée dans le cadre de l'approximation PBE-GGA + TB-mBJ est affichée dans **Fig. V. 2**. Le spin minoritaire présente un comportement métallique car il y a trois bandes qui traversent légèrement le niveau de Fermi, tandis que le spin majoritaire présente un comportement semi-conducteur. Par conséquent, les contributions totales des deux états de spin minoritaire et de spin majoritaire suggèrent un état fondamental métallique pour Sr_2RuO_4 . On observe que les bandes le long des directions de la zone de Brillouin sont très fluctuantes et fortement anisotropes en raison de la structure cristalline en couches.

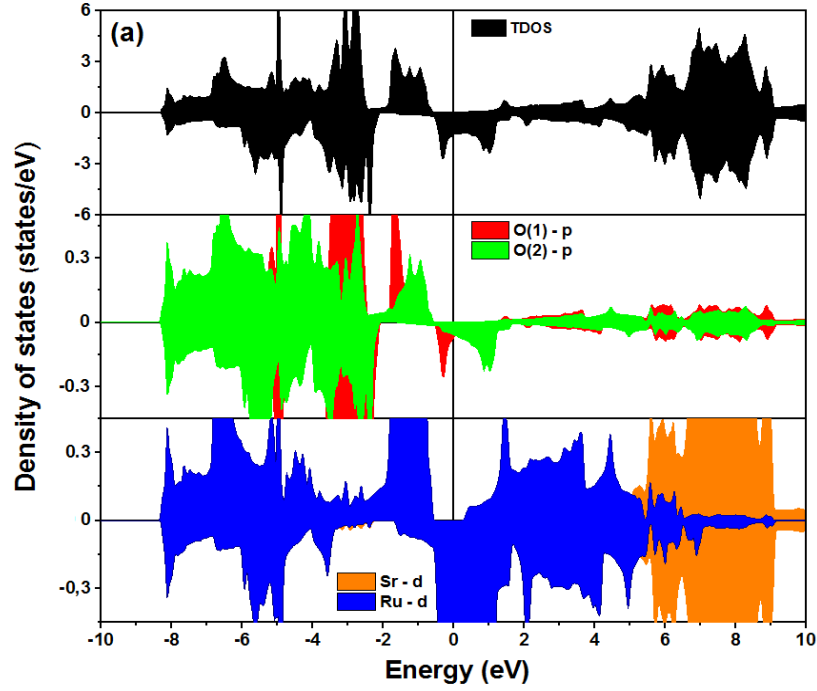


Fig. V. 3. Densité d'états totale et partielle polarisée en spin du composé Sr_2RuO_4 composé.

La densité partielle d'états (PDOS) et la densité totale d'états (TDOS) montrent l'existence de deux régions lorsqu'on utilise l'approche Becke-Johnson modifiée (**Fig. V. 3**). La première région est située dans la bande de valence entre -10 eV et le niveau de Fermi. Elle est principalement dominée par $\text{O}_{(1)}-2p$ et $\text{O}_{(2)}-2p$ fortement hybridées avec les orbitales $\text{Ru}-4d$ indiquant un fort comportement covalent entre les atomes de Ru et de O. De plus, la longueur de la liaison $\text{Ru}-\text{O}_{(2)}$ est inférieure à celle de $\text{Ru}-\text{O}_{(1)}$ ($d_{\text{Ru}-\text{O}_{(2)}} = 1.9176 \text{ \AA}$ et $d_{\text{Ru}-\text{O}_{(1)}} = 2.0681 \text{ \AA}$). Par conséquent, l'interaction dans le premier est plus importante que dans le second, ce qui conduit à un PDOS plus important de $\text{O}_{(2)}$ le long de la courbe. La deuxième région au-dessus du niveau de Fermi provient principalement des états Sr et Ru.

V. 1. 2. 2. 2. Matériau dopé : $\text{Sr}_2\text{RuO}_{4-x}\text{F}_x$ ($x = 2$)

a. Alliage quaternaire $\text{Sr}_2\text{RuO}_{4-x}\text{F}_x$ ($x = 2$) sans déformation

Sur la base des paramètres structuraux optimisés, la densité d'état et la structure de bande calculée le long des directions de haute symétrie de $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ sans déformation à l'aide de la fonction TB-mBJ sont illustrées dans **Fig. V. 4**.

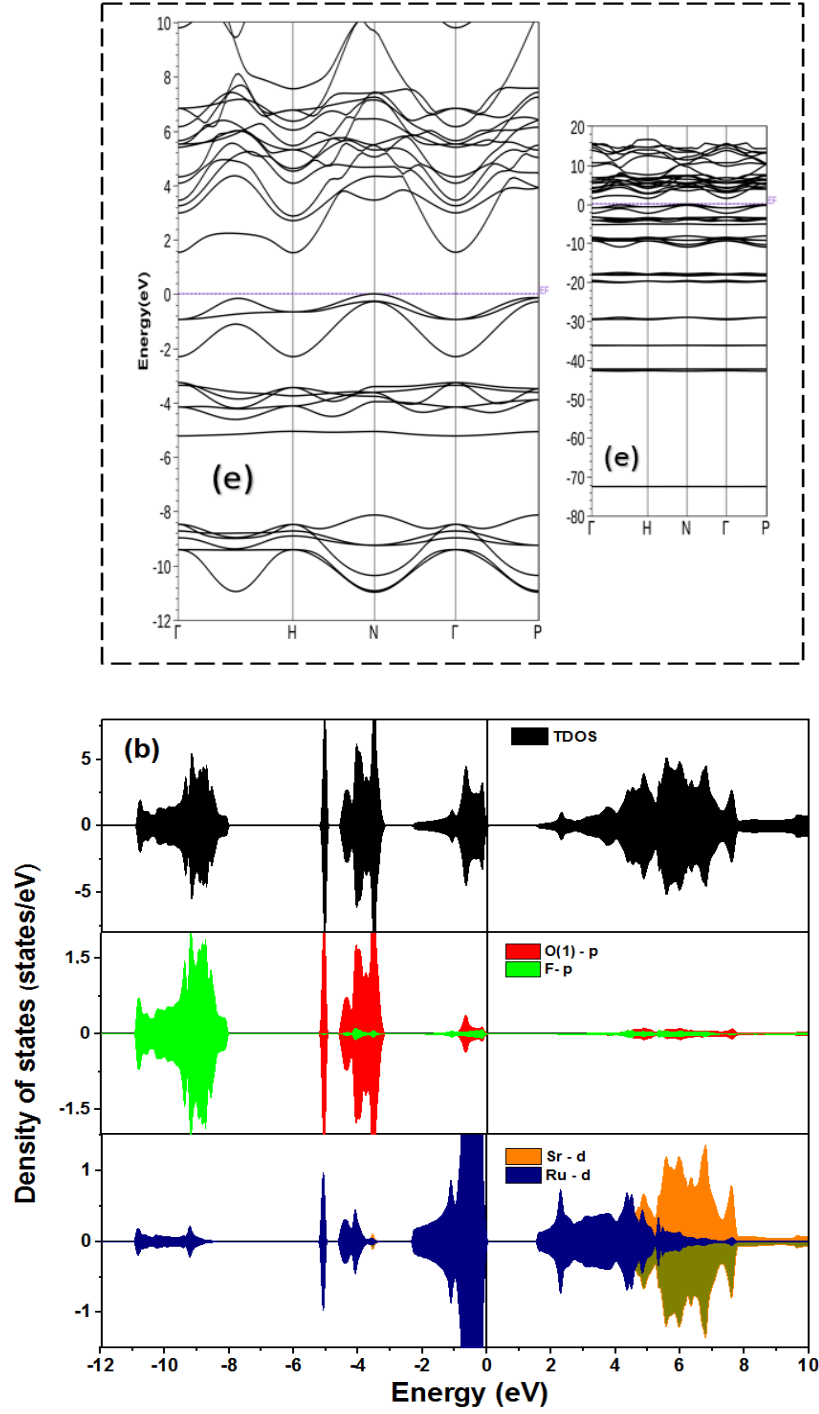


Fig. V. 4. Structure de bande avec spin polarisée de l'alliage quaternaire de $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ sans déformation et **(b)** Densité d'états totale et partielle avec spin polarisée de l'alliage quaternaire. $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$.

L'introduction du fluor dans Sr_2RuO_4 induit plus d'électrons et peut perturber légèrement la symétrie du réseau en raison de la différence de divers paramètres, tels que le rayon ionique et l'électronégativité entre les atomes de $\text{O}_{(2)}$ et les atomes de F. Cette substitution entraîne un déplacement des bandes (déplacement des états électroniques) du niveau de Fermi en créant

une région interdite, modifie l'intensité et l'interaction entre les atomes et également implique l'ouverture de la bande d'énergie dans les spins majoritaires et minoritaires. Par conséquent, le processus de dopage est un moyen efficace d'ajuster fortement les propriétés électroniques du matériau Sr_2RuO_4 et peut changer radicalement sa nature de conducteur à semi-conducteur. **Fig. V. 4 – (e)** révèle que le sommet de la bande de valence et le bas de la bande de conduction sont situés, respectivement, aux points N et H de la zone de Brillouin. Ainsi, $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ présente une transition de bande interdite (gap) indirecte égale à 1,519 eV. Les PDOS et TDOS calculés pour $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ sont présentés dans la **Fig. V. 4 – (b)** en utilisant l'approche TB-mBJ pour illustrer la contribution de chaque état sur le profil DOS. Au voisinage du niveau de Fermi, la partie supérieure de la bande de valence provient principalement de l'hybridation de $\text{O}_{(1)} - 2p$ et $\text{Ru} - 4d$ indiquant que le type de liaison est covalent avec une contribution faible des orbitales $\text{F} - 2p$. La partie inférieure de la bande de valence, qui se situe autour de -12 eV et -8 eV, provient principalement des états du fluor. Le niveau de Fermi se trouve dans la bande d'énergie interdite, ce qui indique une caractéristique semi-conductrice. Alors que la région de la bande de conduction est principalement formée d'états $\text{Ru} - 4d$ avec une contribution significative d'orbitales $\text{Sr} - d$.

b. Alliage quaternaire $\text{Sr}_2\text{RuO}_{4-x}\text{F}_x$ ($x = 2$) sous déformation uniaxiale

À l'état d'équilibre, l'alliage $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ présente un gap indirect de 1,519 eV (sans déformation). Plus intéressant encore, l'ingénierie de la bande interdite par les effets de la déformation est une technologie extrêmement prometteuse pour la conception de nouveaux matériaux et dispositifs pour des applications optiques, optoélectroniques, semi-conducteurs, etc. Ainsi, l'application d'une contrainte de compression et de traction (CTS) entraîne une diminution et une augmentation de la bande interdite électronique de la structure susmentionnée en raison de la variation de la mobilité de ses porteurs de charge. Les effets de la pression et de la traction le long de la direction c sur la bande interdite électronique (gap) et les structures de bande de $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ sont clairement illustrés dans **Fig. V. 5** et **Fig. V. 6 – (a)** et **(b)**.

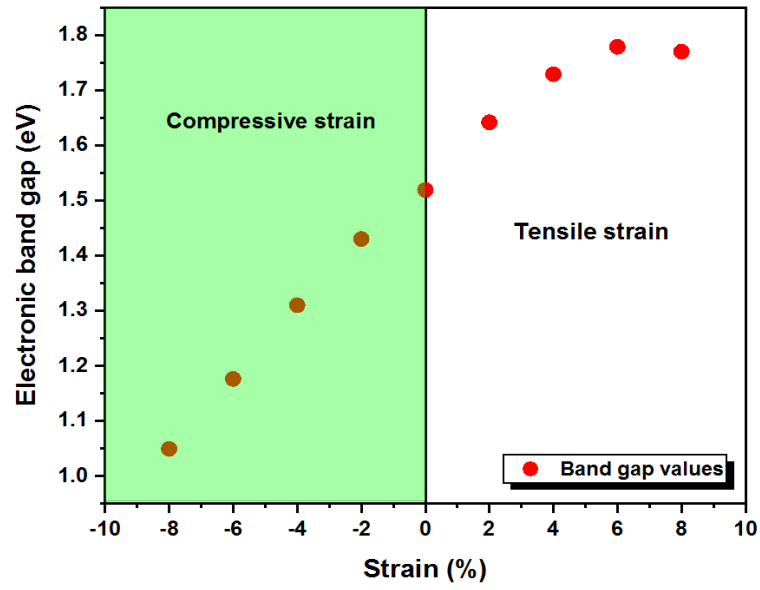


Fig. V. 5. Variation de gap indirect en fonction de CTS.

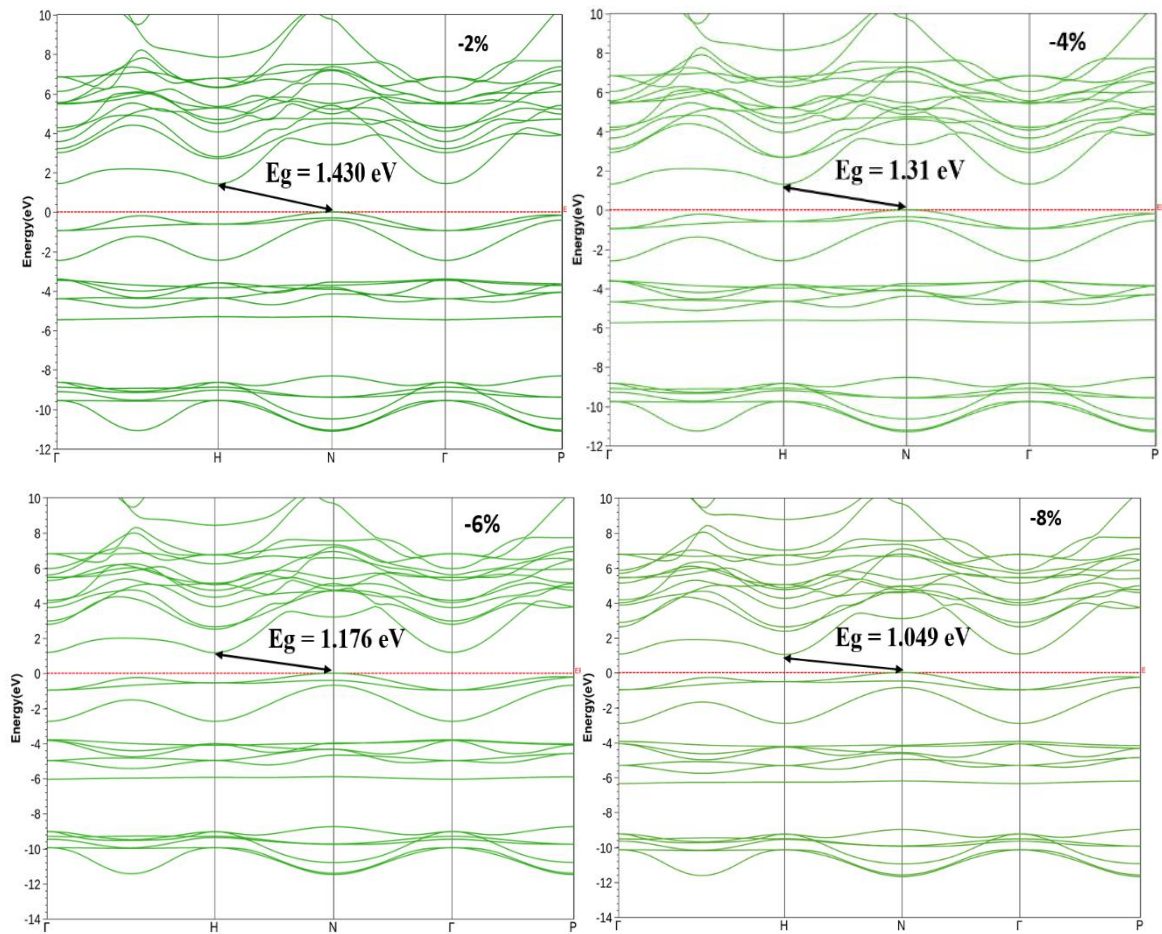


Fig. V. 6 – (a). Structure de bande de $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ sous contrainte de compression.

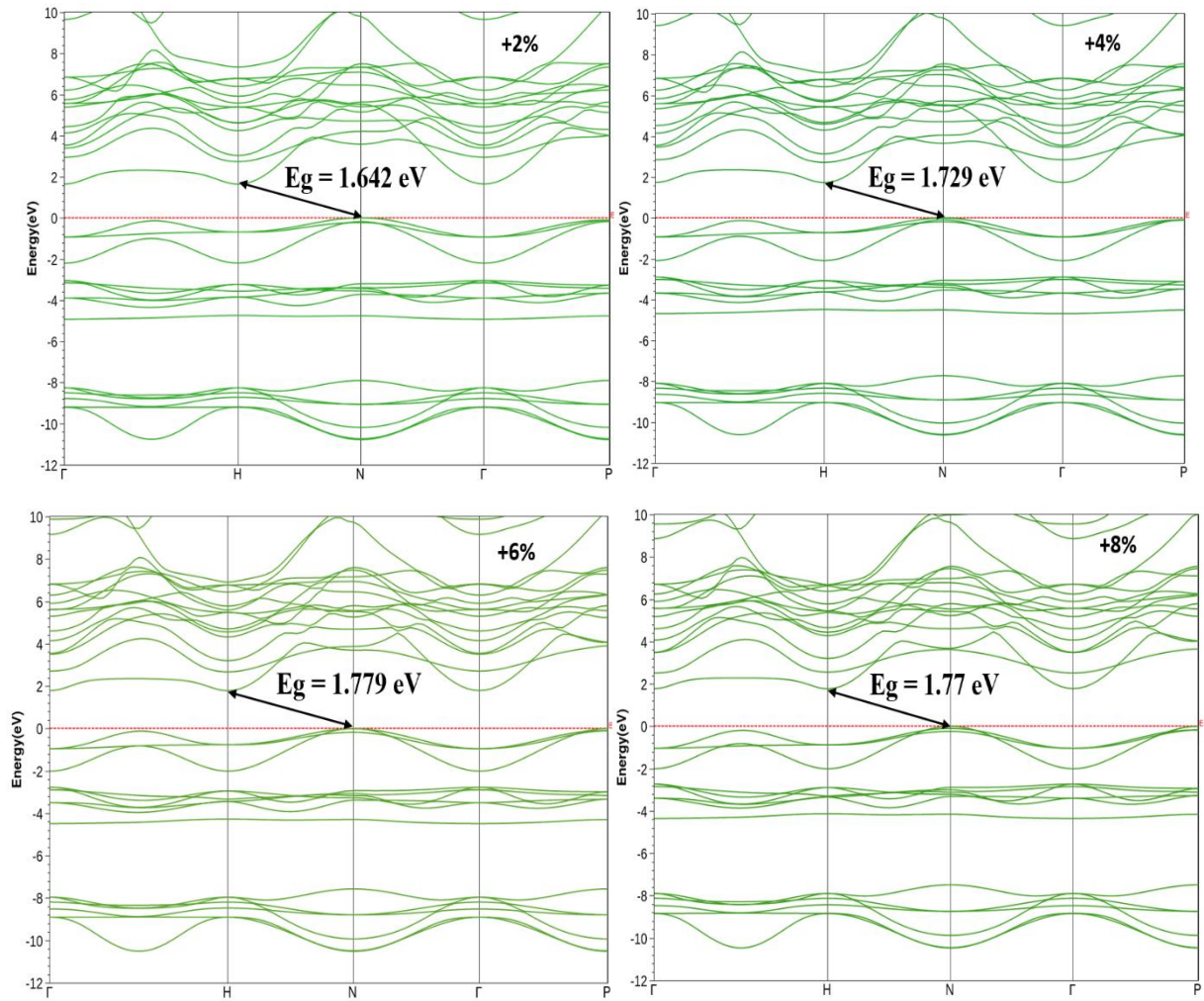


Fig. V. 6 – (b). Structure de bande de $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ sous contrainte de compression.

V. 1. 2. 3. Études optiques

L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un outil puissant pour comprendre les propriétés électroniques des matériaux. Dans cette partie, l'étude des propriétés optiques est réalisée en utilisant l'approximation TB-mBJ, en raison de son succès dans la détermination de la bande interdite optique avec une précision appréciable. Les propriétés optiques de tout matériau peuvent être définies par la fonction diélectrique complexe que nous avons définie dans le chapitre précédent.

V. 1. 2. 3. 1. Coefficient d'absorption optique, bande interdite optique, énergie d'Urbach et conductivité optique

Le spectre d'absorption optique d'un matériau semi-conducteur joue un rôle éminent car il fournit des informations fondamentales sur sa structure et sa bande interdite. En effet, les propriétés optiques obtenues présentent un comportement anisotrope remarquable entre les composantes (xx) et (zz) du tenseur diélectrique, correspondant au champ électrique le long des deux axes cristallographiques. Cette anisotropie optique est une conséquence immédiate de

l'anisotropie structurale du composé $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ non déformé et déformé (matériaux asymétriques).

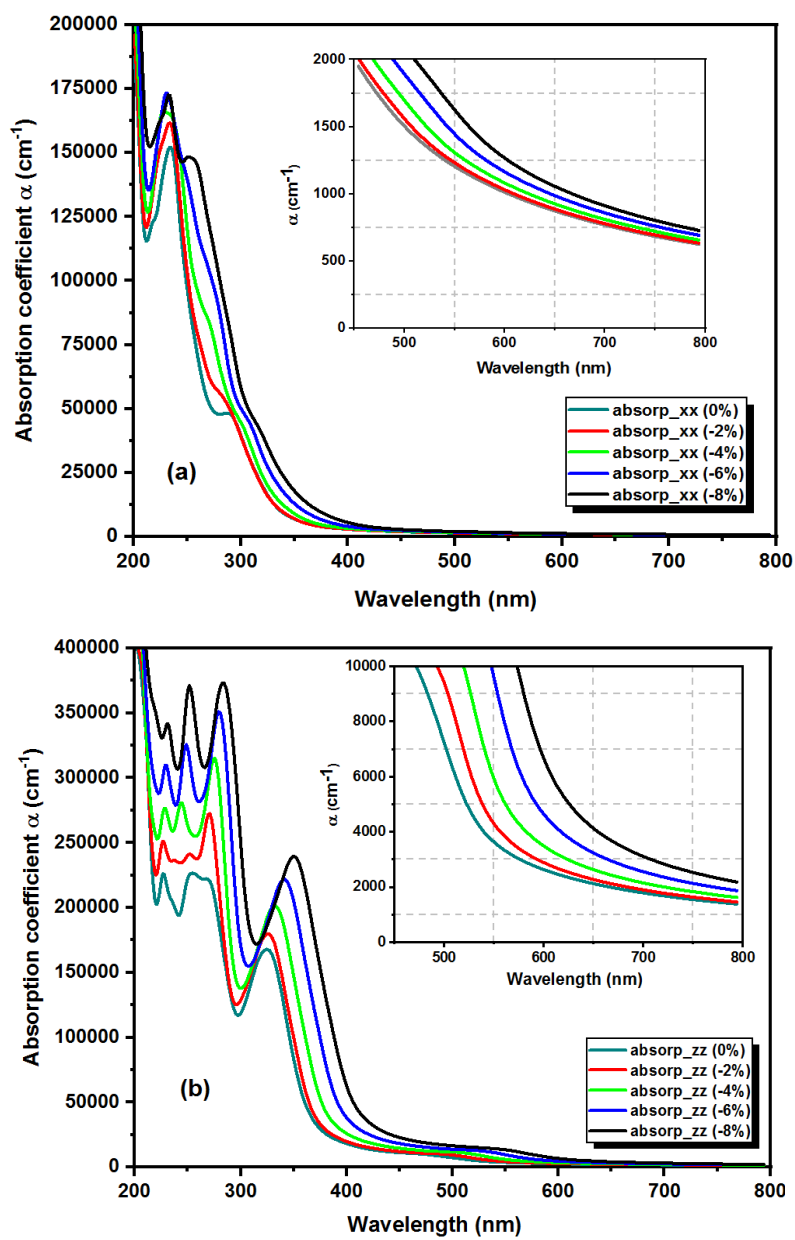


Fig. V. 7. Coefficient d'absorption de $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ avec et sans contrainte de compression dans les deux directions.

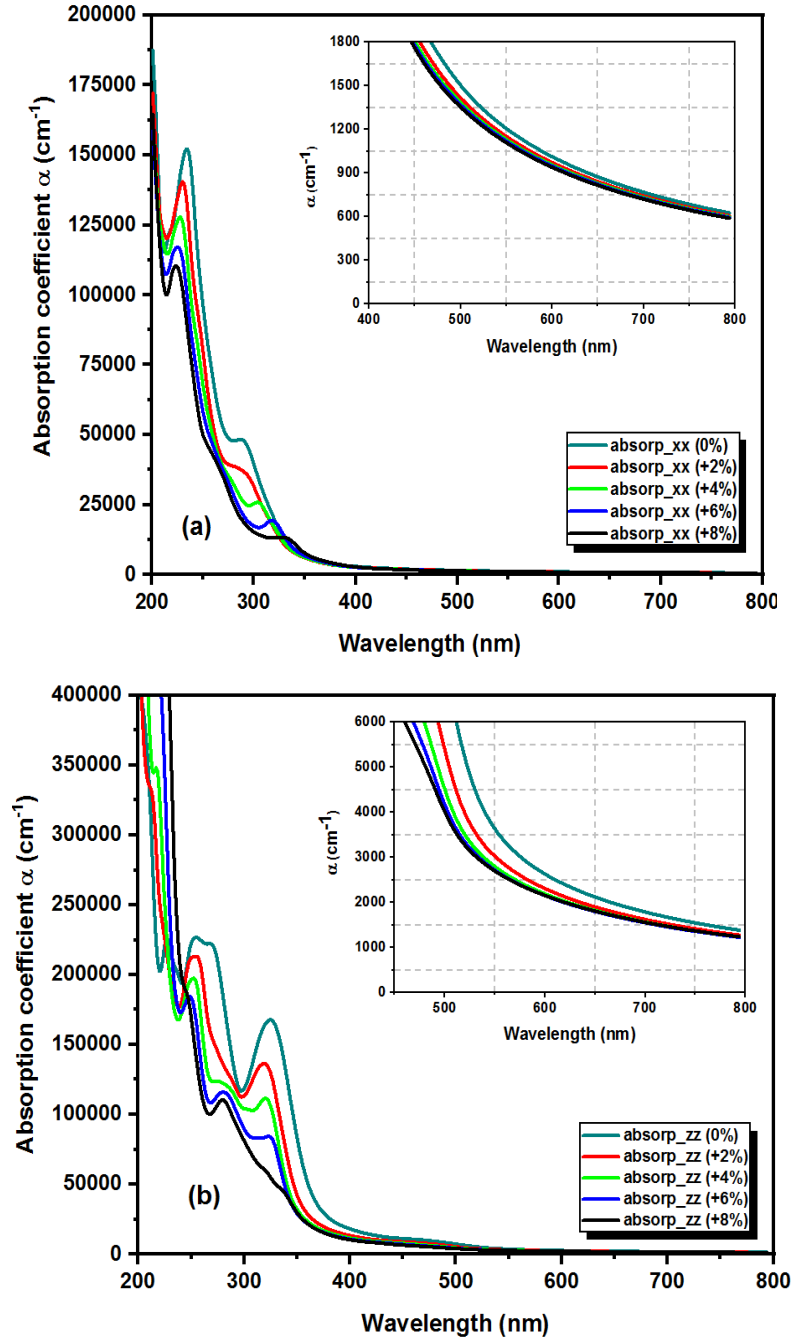


Fig. V. 8. Coefficient d'absorption de $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ avec et sans contrainte de traction dans les deux directions.

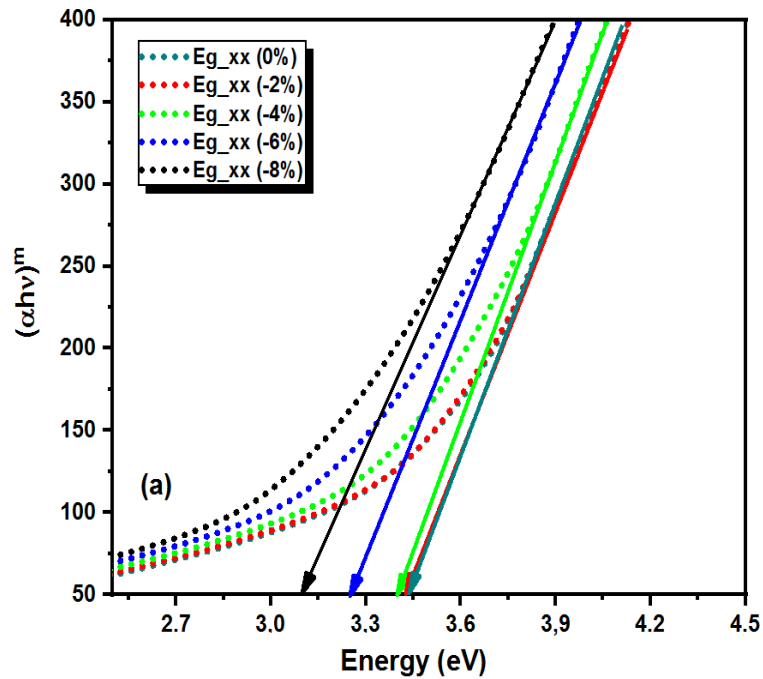
Fig. V. 7– (a) - (b) et Fig. V. 8 – (a) - (b) montrent les spectres d'absorption du CTS en fonction de la longueur d'onde en comparaison avec le semi-conducteur $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ non déformé.

En termes généraux, si nous soumettons le cristal à des effets de contrainte et de déformation, nous constaterons que la courbe d'absorption se déplace vers les grandes ou les petites longueurs d'onde. L'intensité et la netteté des pics du spectre d'absorption dépendent fortement du nombre d'états occupés et inoccupés, ainsi que de la dégénérescence des niveaux d'énergie. On peut évidemment voir que le $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ non déformé a un large coefficient d'absorption dans le

domaine ultraviolet (UV) autour de $2,3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ à $\lambda = 325 \text{ nm}$ (**Fig. V. 7– (b)**). Alors que des valeurs significatives sont atteintes dans la lumière visible dans la direction z par rapport à la direction x et chute rapidement vers la région infrarouge (IR).

En outre, en augmentant la contrainte de compression, les pics du spectre d'absorption augmentent clairement dans la région visible et sont également déplacés vers les grandes longueurs d'onde. Par conséquent les photons sont absorbés. Ce phénomène pourrait être attribué à l'augmentation des points dégénérés due à la contrainte de compression comme le montrent les figures **Fig. V. 7– (a) - (b)**.

Les résultats des deux directions x-z montrent que la condition de contrainte de traction déplace les points de départ des pics liés à l'absorption des photons vers les courtes longueurs d'onde par rapport à la condition libre, comme illustré en **Fig. V. 8– (a) - (b)**.



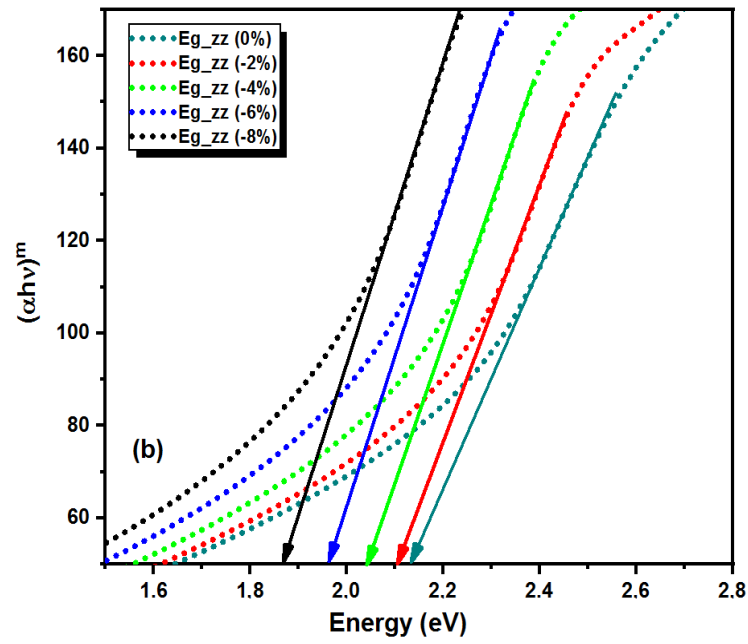
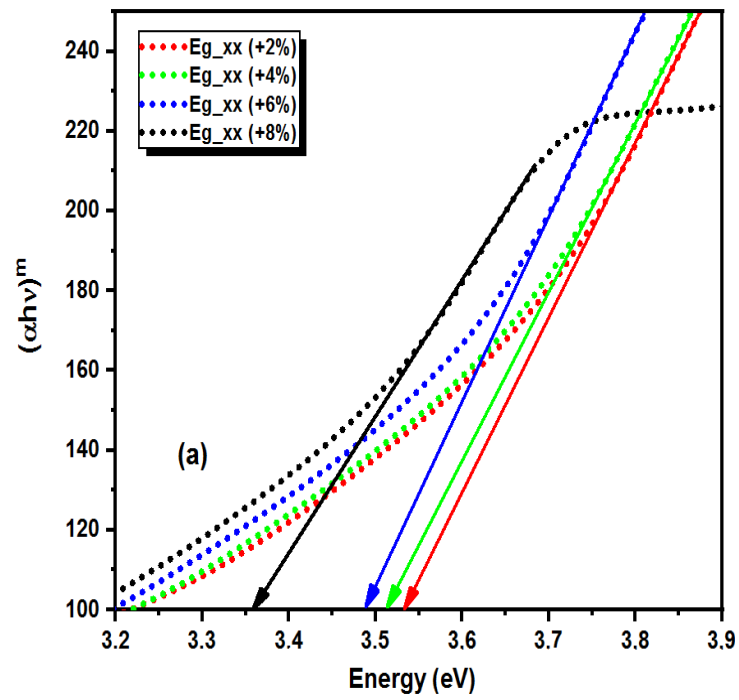


Fig. V. 9. Tracé de $(\alpha h\nu)^m = f(h\nu)$ pour l'estimation de l'écart d'énergie optique (gap optique) sans et avec déformation par compression dans les deux directions x-z.



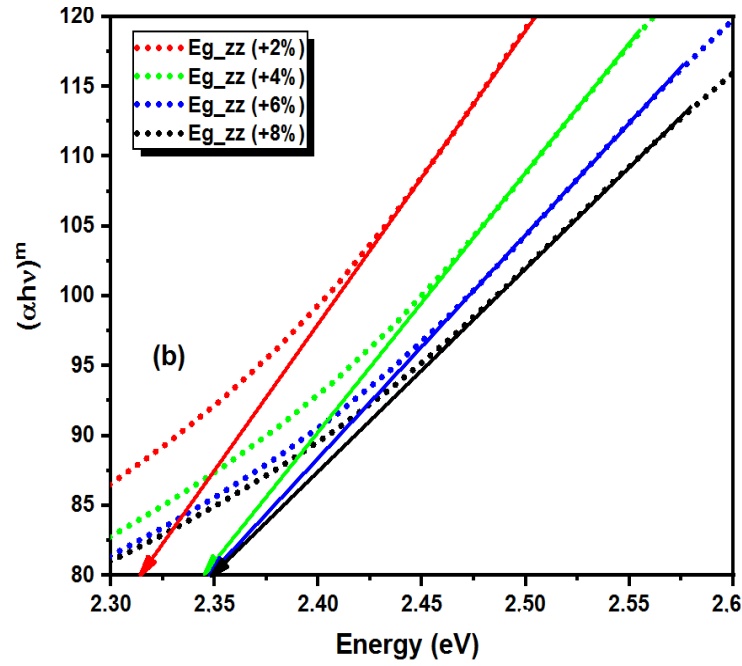


Fig. V. 10. Tracé de $(\alpha hv)^m = f(hv)$ pour l'estimation de l'écart d'énergie optique (gap optique) sans et avec déformation par traction dans les deux directions x-z.

La relation entre le coefficient d'absorption α l'énergie du photon incident hv et la bande interdite optique E_g^{opt} peut être obtenue en utilisant la formule de Tauc mentionnée auparavant. Comme illustré dans **Fig. V. 9 (a) - (b)** et **Fig. V. 10 – (a) - (b)**, les valeurs de la bande interdite optique E_g^{opt} peuvent être obtenues en traçant $(\alpha hv)^m = f(hv)$ et en prolongeant la ligne droite pour intercepter l'axe (hv) -axe à $(\alpha hv)^m = 0$. On constate que les valeurs de la bande interdite optique dans les directions x et z augmentent en fonction de l'augmentation de la déformation uniaxiale de -8% à +8% (**Fig. V. 9**).

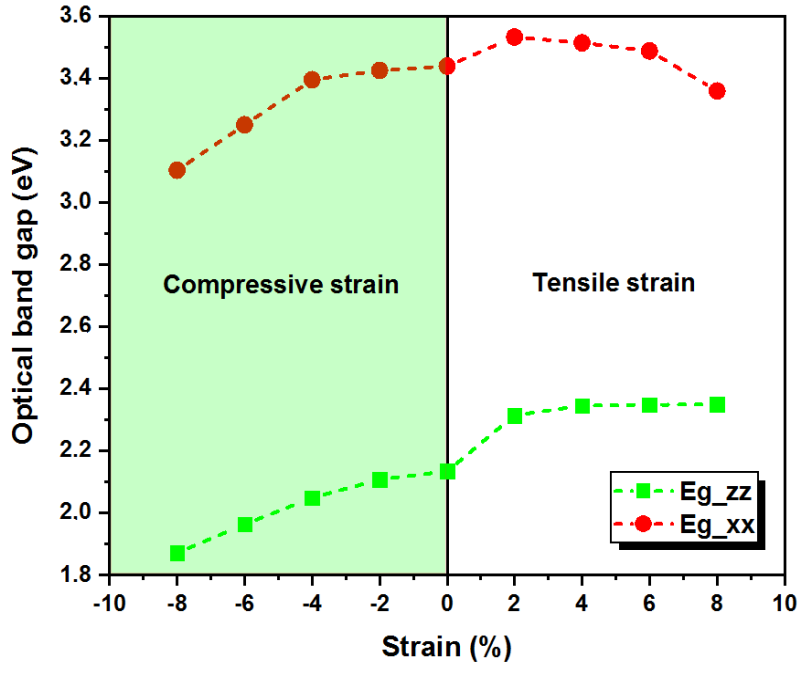
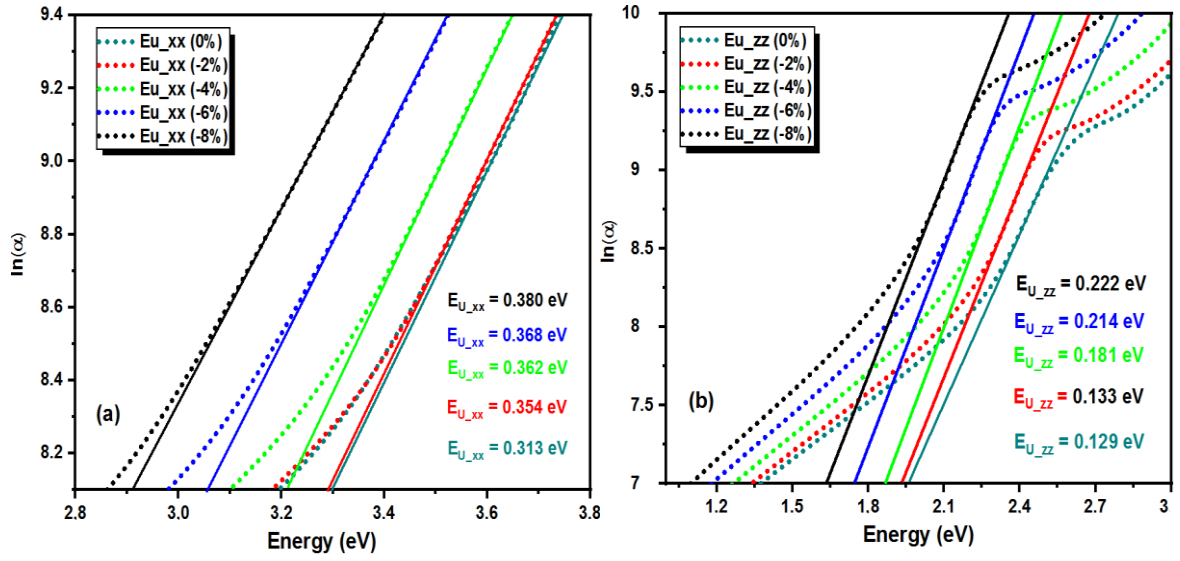


Fig. V. 11. Bande interdite optique en fonction du CTS.



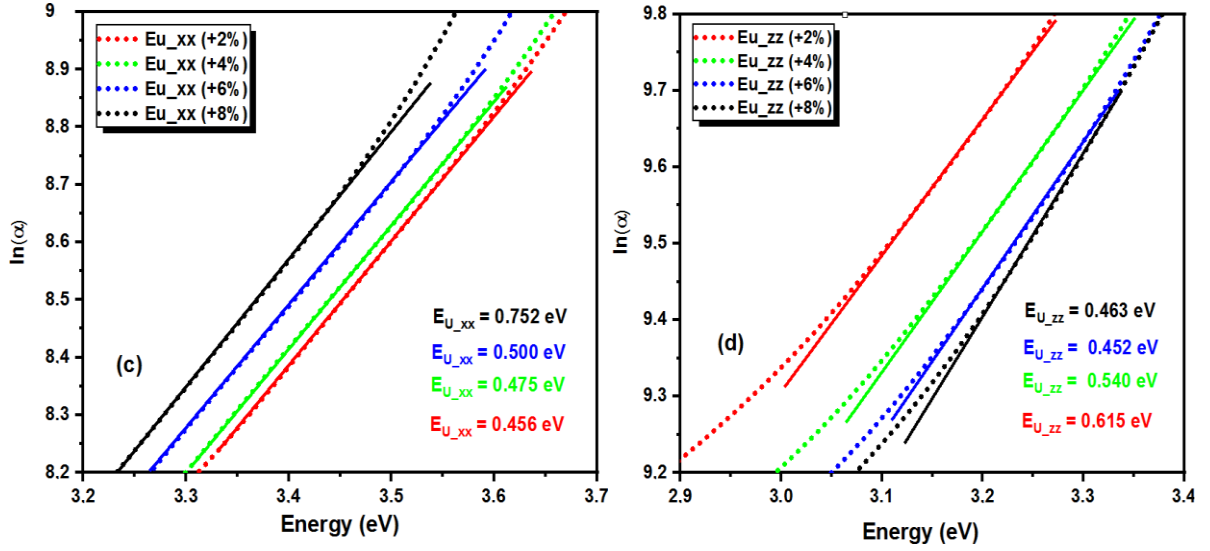


Fig. V. 12. Tracé de $\ln(\alpha) = f(h\nu)$ pour $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ avec et sans CTS dans les deux directions x-z.

L'énergie d'Urbach E_U présente la partie exponentielle existant à proximité du bord de la bande optique. E_U est l'un des paramètres les plus pertinents qui sont largement étudiés pour les semi-conducteurs. Il estime le désordre total qui se produit dans le composé (thermique, polaire, chimique, désordre structural et défauts) et dépend faiblement de la température, comme nous avons expliqués dans le chapitre précédent. **Fig. V. 12**, illustre la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$. Les valeurs de l'énergie d'Urbach E_U augmentent avec l'effet CTS en raison de l'aggravation du désordre dans le matériau.

La conductivité optique est l'un des paramètres optiques importants qui mesure le degré de transport des électrons dans une substance. De même que le coefficient d'absorption, **Fig. V. 13**, montre que le matériau $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ non déformé présente une conductivité optique élevée à des longueurs d'onde inférieures à 300 nm dans les deux directions. De manière plus intéressante, en appliquant une contrainte de compression externe (**Fig. V. 13 – (a)**), la conductivité optique est progressivement déplacée vers les longueurs d'onde plus longues, ce qui est assez impressionnant pour les applications de dispositifs photoélectriques à lumière visible.

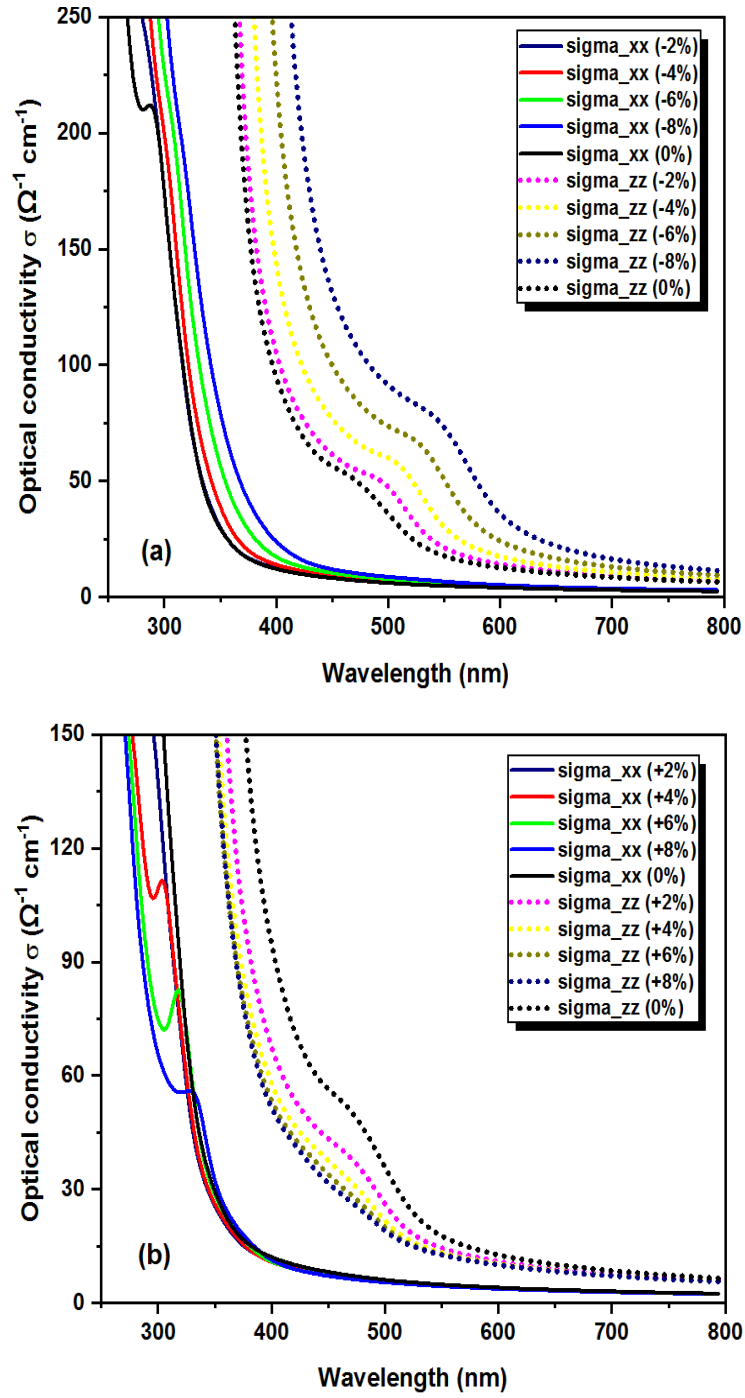


Fig. V. 13. Conductivité optique pour $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ avec et sans CTS dans les deux directions x-z.

V. 2. Corrélation entre la mobilité des porteurs et la masse effective dans $\text{Sr}_2\text{RuO}_{4-x}\text{F}_x$ ($x=2$) sous une déformation uniaxiale en utilisant la fonction hybride Yukawa screened PBE0.

Dans cette partie, nous avons étudiés les caractéristiques électroniques et thermoélectriques (mobilité de porteurs, taux de diffusion, etc.) des deux composés Sr_2RuO_4 et $\text{Sr}_2\text{RuO}_{4-x}\text{F}_x$, en combinant des résultats computationnelles avec des résultats expérimentaux rapportés dans la littérature pertinente. La stabilité relative des composés et la faisabilité de la synthèse sont fermement prouvées par la dispersion des phonons de fréquences positives et l'énergie de cohésion de valeurs négatives. De plus les mobilités des électrons et des trous dans le $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ déformé et non déformée ont été simulées par la fonction hybride. Il a été observé que les mobilités de porteurs de charges sont très sensibles à la déformation et peuvent être atténuée sous pression ou sous étirement uniaxial. Les masses effectives des trous lourds et légers sont plus grande que celles des électrons. Et présente un comportement opposé à celui des mobilités des porteurs. Sous une déformation modérée et quel que soit le type de processus, le $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ maintient le comportement d'un semi-conducteur de type n.

V. 2. 1. Détails de calcul

La théorie de la fonctionnelle de la densité polarisée en spin (SP-DFT), basée sur la méthode Linéaire des Ondes Planes Augmentées (FP-LAPW) à travers le programme de simulation WIEN2k [228]. Pour décrire les effets d'échange et de corrélation nous avons utilisés l'approximation du gradient généralisées présentée par Perdew, Burke, et Ernzerhof (GGA–PBE) et la fonction hybride (YS-PBE0) [229,230]. Les équations de transports semi-classiques, telles qu'implémentées dans le code BoltzTrap [231], ont été appliquées pour simuler les propriétés de transport. La dispersion des phonons et leurs fréquences ont été calculées à l'aide du code PHONOPY. Les calculs statiques, y compris les caractéristiques de la stabilité relative, les propriétés électroniques et de transports, ont été effectuées à l'aide de la grille ($20 \times 20 \times 20$) k-points dans l'espace réciproque. La convergence a été atteinte par un algorithme très efficace jusqu'à ce que la variation de l'énergie totale soit inférieure à 10^{-6}Ry . L'itération a été arrêtée une fois que le seuil de convergence de la force était approximativement à $10^{-4} \text{ eV/\AA}$. L'amplitude du vecteur le plus grand dans l'expansion de Fourier de la densité de charge G_{max} a été fixée à $16 \text{ Ry}^{1/2}$. l_{max} désigne la valeur maximale du vecteur de moment angulaire, et on a supposé que $l_{\text{max}} = 10$. L'énergie de coupure, qui définit la séparation des états de noyau et de valence, a été choisie comme étant 9 Ry . Le produit $K_{\text{max}} \times R_{\text{min}}$ est égal à 7 (K_{max} est le module maximal du vecteur réciproque et R_{min} est le plus petit de tous les rayons de la sphère atomique).

V. 2. 2. Application au composé $\text{Sr}_2\text{RuO}_{4-x}\text{F}_x$ ($x=0, 2$)

V. 2. 2. 1. Propriétés structurales

Le supraconducteur Sr_2RuO_4 possède une structure en couches de type Ruddlesden-Popper et a été affiné comme un cristal tétragonal avec le groupe spatial $I4/mmm$ (n° 139). Il est clair d'après la structure cristalline que le Sr_2RuO_4 consiste en des monocouches alternées empilées le long de l'axe c (**Fig. V. 14 – (a)**) [232]. Les paramètres de l'état relaxés (constantes de réseau, module de masse, etc.) sont listés dans le **Tableau. V. 2** avec les données expérimentales disponibles. Les valeurs obtenues sont en accord avec les résultats théoriques et expérimentaux précédents [231-235]. Les coordonnées atomiques fractionnées sont Sr : $4e$ (0, 0, 0.3527), Ru : $2a$ (0, 0, 0), et deux atomes d'oxygène non équivalents $\text{O}_{(1)}$: $4c$ (0, 0.5, 0) et $\text{O}_{(2)}$: $4e$ (0, 0, 0.1607). Comme on peut le voir clairement sur **Fig. V. 14 – (a)**, les atomes $\text{O}_{(1)}$ définissent les liaisons Ru – O les plus courtes dans le plan ab , tandis que les atomes $\text{O}_{(2)}$ forment les liaisons Ru – O les plus longues dans la direction c . La substitution des atomes d'oxygène par des atomes de fluor sur les sites $\text{O}_{(1)}$ est la plus favorable sur le plan énergétique et fournit l'énergie totale la plus faible. Par conséquent, le travail actuel se concentre sur la prédiction des propriétés électroniques et de transport de $\text{Sr}_2\text{RuO}_{4-x}\text{F}_x$ (avec $x = 2$). L'incorporation d'atomes de fluor dans le Sr_2RuO_4 produit une distorsion subtile de la cellule unitaire primitive, tout en maintenant la symétrie tétragonale. Avant d'étudier ces caractéristiques, le $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ non déformée a été entièrement optimisé dans des conditions libres. Ensuite il a été relaxé à chaque déformation positive (traction) et négative (compression) appliquée (**Fig. V. 14 – (b)**). La pression et la traction ont été appliquées quantitativement le long de la direction c selon l'équation (V. 1) précédemment mentionnée.

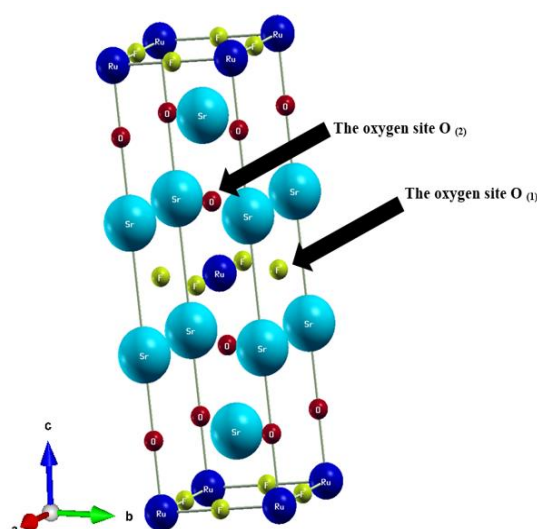


Fig. V. 14 – (a). Vue schématique de la structure $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$.

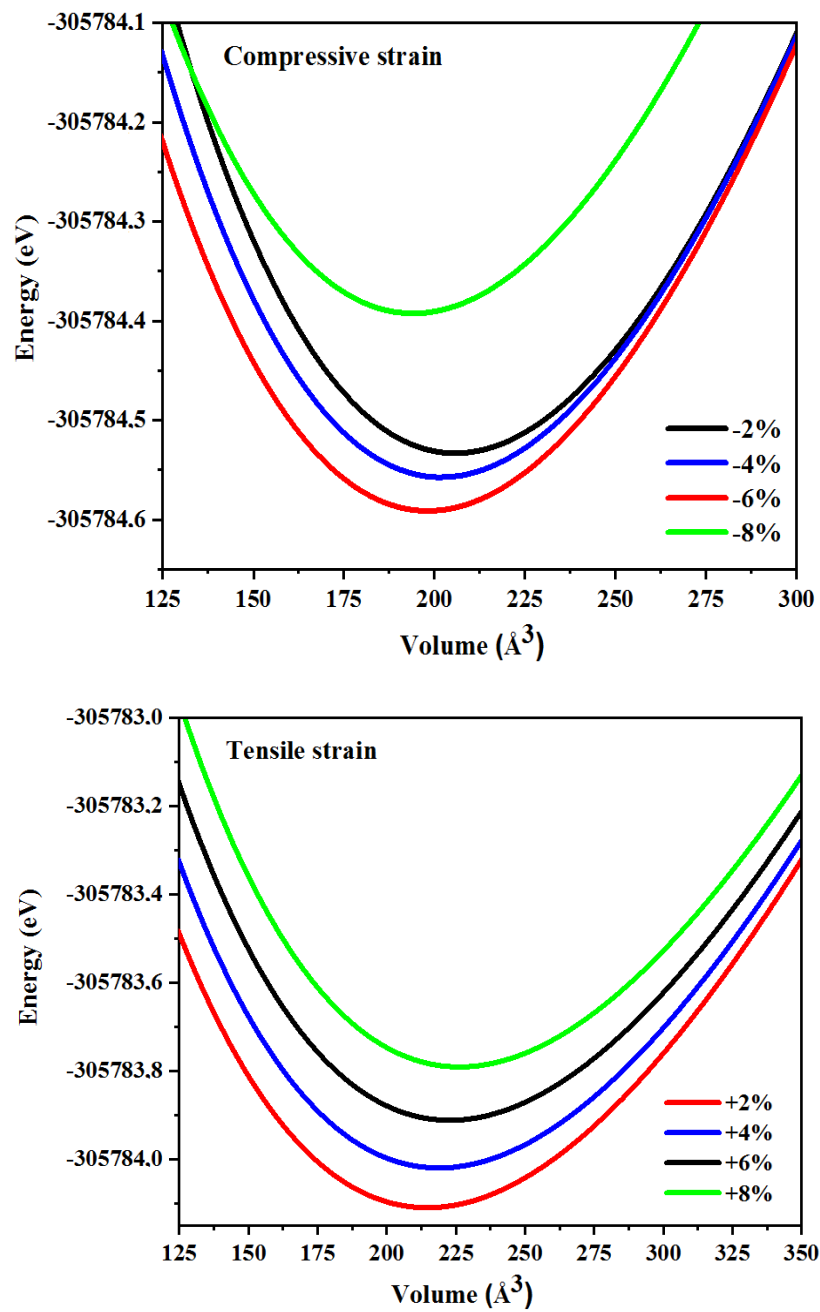


Fig. V. 14 – (b). Optimisation de l'énergie totale calculée en fonction du volume du Sr₂RuO₂F₂ déformé.

Travail actuel							
		V (Å) ³	<i>a</i> (Å)	<i>b/a</i>	<i>c</i> (Å)	B ₀ (GPa)	B'
Sr ₂ RuO ₄		189,45	3,849	1	12,78	138,87	4,13
Sr ₂ RuO ₂ F ₂	0%	193,85	3,981	1	13,23	96,33	4,16
Traction	2%	214,64	3,988	1	13,49	93,70	4,87
	4%	218,85	3,988	1	13,76	93,81	5,00
	6%	222,72	3,985	1	14,02	93,97	5,10
	8%	226,25	3,979	1	14,29	94,11	5,24
Compression	-2%	205,71	3,983	1	12,96	93,77	4,60
	-4%	201,78	3,987	1	12,70	91,90	4,64
	-6%	198,11	3,991	1	12,43	90,67	4,49
	-8%	194,08	3,993	1	12,17	90,01	4,27
Autres travaux							
Théorie				Expérimental			
	<i>a</i> (Å)	<i>b/a</i>	<i>c</i> (Å)	Approche	<i>a</i> (Å) = <i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	
Sr ₂ RuO ₄	3,84 [235]	1	12,78 [235]	PBE-GGA	3,9 [233]	12,7 [233]	
Sr ₂ RuO ₂ F ₂	3,98 [235]	1	13,23 [235]	PBE-GGA	(-)		

Tableau. V. 2. Constantes de réseau à l'équilibre, module de masse B (GPa) et sa dérivés sous pression B' de Sr₂RuO₄ et Sr₂RuO₂F₂ en utilisant l'approximation GGA-PBE.

V. 2. 2. 2. Stabilité relative

V. 2. 2. 2. 1. Dispersion des phonons

Les fréquences des phonons de Sr₂RuO₄ sont positives et révèlent l'absence de tout mode imaginaire, affirmant la stabilité dynamique [236]. Cette caractéristique est préservée et renforcée par la substitution des atomes d'oxygène par des atomes de fluor (**Fig. V. 15 – (a) – (b)**). Afin d'évaluer la faisabilité de la synthèse, et d'apprécier la stabilité relative des systèmes étudiés, plusieurs paramètres énergétiques ont été considérés comme des critères de stabilité de la matière condensée, tels que l'énergie de cohésion, l'énergie de formation, etc. Comment nous avons expliquées auparavant dans la partie précédente.

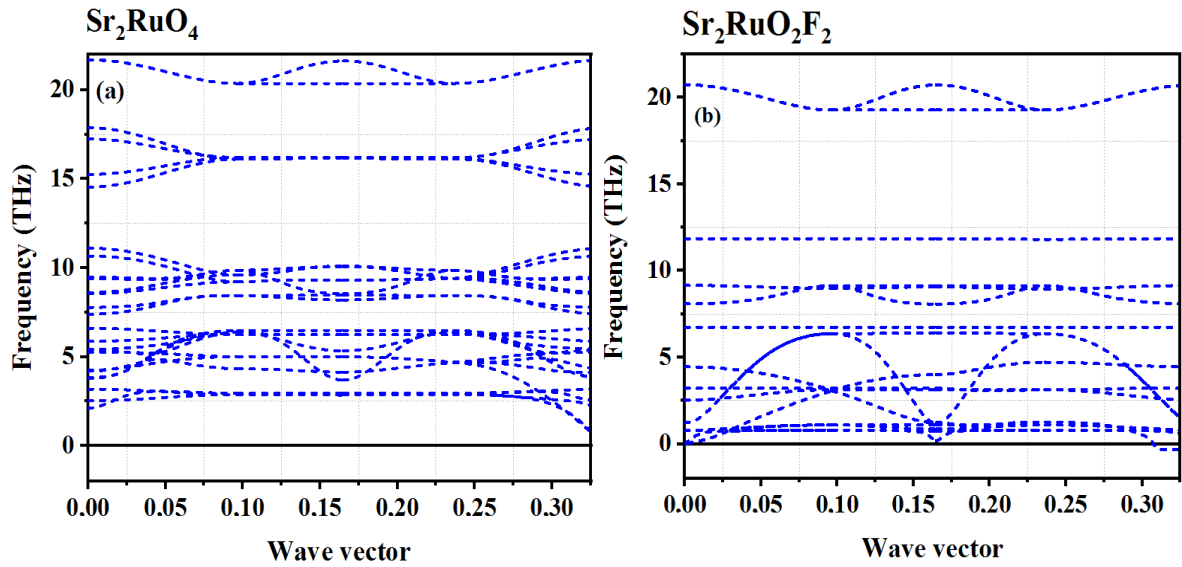


Fig. V. 15 – (a) –(b). Dispersion des phonons de Sr_2RuO_4 et de $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ non déformé.

V. 2. 2. 2. 2. Énergie de cohésion

Les énergies de cohésion ont été estimées en utilisant la fonction hybride (YS-PBE0) selon l'équation (V. 2). Comme prévu sur la base des calculs de phonons, Sr_2RuO_4 présente une stabilité thermodynamique importante en raison de sa faible énergie de cohésion, ($E_{\text{coh}} = -6.99$ eV/atome). Pour le $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ non déformé, l'énergie de cohésion calculée est d'environ -3,27 eV/atome, ce qui est en accord avec nos résultats précédents (Lorsque le potentiel TB-mBJ est utilisé). Sans aucun doute, la stabilité du $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ non déformé est plus faible que celle du Sr_2RuO_4 pur. En se basant sur les valeurs négatives, il est clair que sous une contrainte externe de compression ou de traction (CTS), le composé $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ reste stable, comme illustré dans la Fig. V. 16. Ces résultats ont été confirmés par notre groupe en utilisant le potentiel d'échange-corrélation TB-mBJ.

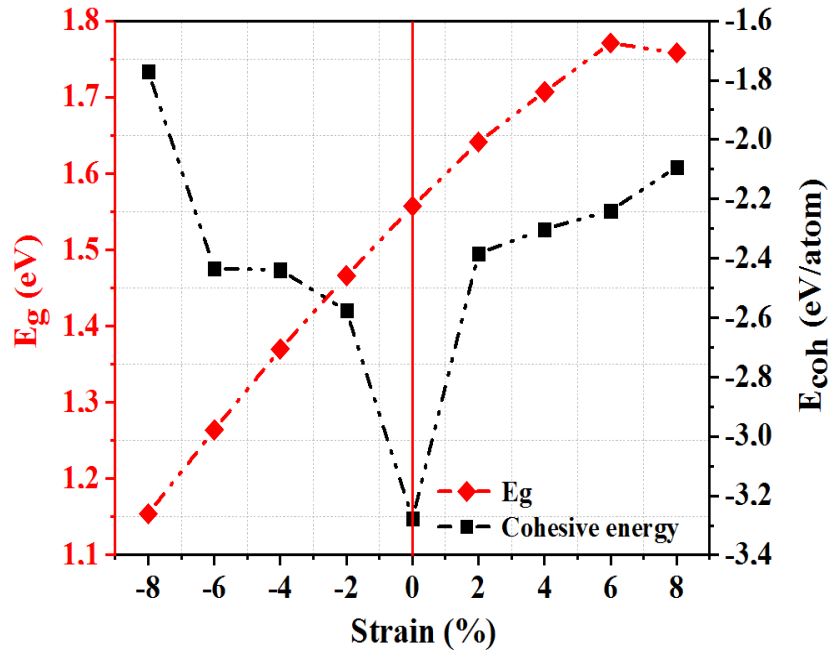


Fig. V. 16. Bande interdite électronique et énergie de cohésion du $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ déformé et non déformé.

V. 2. 2. 3. Comportement électronique sous l'effet de la fonction hybride

V. 2. 2. 3. 1. Sr_2RuO_4 pur

Le calcul des propriétés électroniques est essentiel pour comprendre les caractéristiques physiques des solides cristallins qui régulent leurs caractéristiques de transport. Les caractéristiques électroniques les plus significatives de Sr_2RuO_4 sont décrites par l'interaction entre les états $\text{Ru} - 4d$ et $\text{O} - 2p$, et leurs positions énergétiques relatives, comme le montre la **Fig. V. 17 – (a)**. Les structures des bandes électroniques de Sr_2RuO_4 le long de la direction de haute symétrie dans la zone de Brillouin (BZ) ont été obtenues en utilisant les paramètres du réseau optimisés et par la fonction hybride YS-PBE0. Les bandes le long de la direction BZ fluctuent largement et présentent un comportement fortement anisotrope en raison de la structure cristalline en couches [235]. Dans la **Fig. V. 17 – (c)**, on peut voir qu'il existe trois bandes traversent légèrement le niveau de Fermi, ce qui indique que les spins minoritaires présentent un comportement métallique. En revanche, les spins majoritaires présentent un comportement semi-conducteur. Ainsi, les contributions des états de spin minoritaire et majoritaire suggèrent un état fondamental métallique.

La densité d'états révèle que le maximum de la bande de valence (VBM) est dominé par les orbitales $\text{O}_{(1)} - 2p$ et $\text{O}_{(2)} - 2p$. Une hybridation significative entre les électrons $\text{Ru} - 4d$ et $\text{O}_{(1)} - 2p/\text{O}_{(2)} - 2p$ est observée dans la région d'énergie de liaison, qui s'étend de -8 eV au niveau de Fermi. Cette hybridation indique un comportement covalent exceptionnel entre les atomes de Ru et de O. Le minimum de la bande de conduction (CBM) provient des états 4d de Ru avec

une contribution significative d'orbitales d de Sr. Le léger chevauchement de la densité partielle d'états (PDOS) entre les atomes de Sr et de O indique l'ionicté des liaisons Sr – O [237,238]. Habituellement, l'interaction entre Ru (Les états 3d) et O₍₁₎/O₍₂₎ (Les états p) est responsable de l'effet magnétique dans le système étudié. Le moment magnétique total calculé μ_{total} (en μ_B/cell) et les moments magnétiques partiels μ_{Sr} , μ_{Ru} , μ_{O} et μ_{F} (en μ_B/cell) des atomes de Sr, Ru, O et F, respectivement, sont indiqués dans le **Tableau. V. 3**.

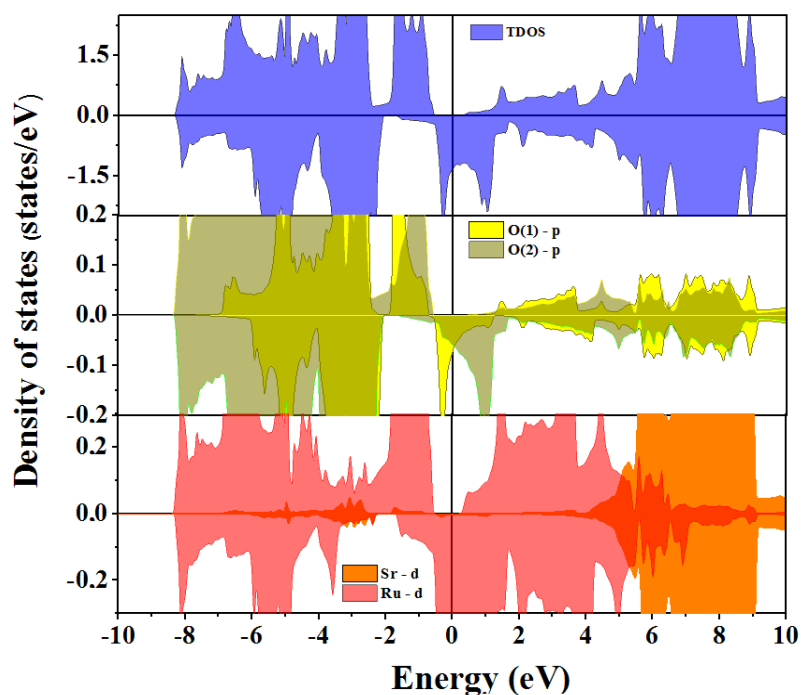


Fig. V. 17 – (a). Densités d'états totales et partielles polarisées en spin dans Sr_2RuO_4 en utilisant la fonction hybride (YS-PBE0).

Sr_2RuO_4							Autres travaux	
Approche	$\mu_{\text{interstiti}}$	μ_{Sr}	μ_{Ru}	μ_{O}	μ_{F}	μ_{total}	μ_B/Ru	Approche
PBE-GGA	0,24	0,004	0,90	0,03	0,15	1,43	1,38	LDA+U+SOC
YS-PBE0	0,27	0,003	1,36	0,04	0,24	2,00	[237]	[237]

Tableau. V. 3. Moments magnétiques totaux et locaux μ_B (en *Bohr magnetons*).

V. 2. 2. 3. 2. Sr_2RuO_4 dopé au fluor : $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ non déformé

Les techniques de dopage ou de substitution sont typiquement employées comme un moyen efficace d'améliorer les caractéristiques physiques d'un composé cible [339, 340]. D'une manière ou d'une autre, l'incorporation d'atomes de fluor dans Sr_2RuO_4 génère plus d'électrons et de trous, ce qui perturbe la symétrie et déforme le groupe spatial. La distorsion perçue est liée à un décalage considérable entre les rayons ioniques des atomes de fluor et d'oxygène, ainsi qu'à leurs différentes électronégativités sur l'échelle de Pauling [341]. Par conséquent, une

modification électronique apparaît après le dopage selon les calculs en utilisant l'approche YS-PBE0 et la fonction hybride. L'identification de la nature et du type de liaisons est cruciale pour comprendre le mécanisme d'interaction entre les atomes en fonction de la différence d'électronégativité (ΔEV), comme l'ont clairement indiqué les auteurs Miswan et al. [342]. Le ΔEV est d'environ 1,24 entre Ru et $O_{(2)}$, créant une liaison covalente polaire forte et stable [36], comme le confirme l'hybridation significative entre les électrons Ru – 4d et $O_{(2)} - 2p$ (**Fig. V. 17 – (b)**). La substitution proposée déplace les bandes et fait passer les états électroniques du niveau de Fermi à des niveaux d'énergie inférieurs, créant ainsi une bande interdite électronique, comme le montre la **Fig. V. 17 – (b)**. Lorsque $O_{(1)}$ est remplacé par F, l'intensité de l'interaction entre les atomes est largement renforcée. Le ΔEV est augmenté à environ 1,8. Ce qui montre que le type de liaison entre le fluor et le ruthénium est principalement ionique et marginalement covalent. L'ionicité de la liaison Ru – F est également vérifiée par le léger chevauchement des densités partielles d'états entre les atomes de Ru et de F (**Fig. V. 17 – (b)**). Ainsi, le processus de dopage affecte fortement les caractéristiques électroniques, conduisant à l'élargissement de l'énergie de gap dans les spins majoritaires et minoritaires de Sr_2RuO_4 .

La **Fig. V. 17 – (c)** révèle que le VBM et le CBM sont situés aux points de symétrie N et H, respectivement. $Sr_2RuO_2F_2$ est un semi-conducteur à bande interdite indirecte, et la bande interdite électronique calculée est d'environ 1,55 eV. Les résultats sont cohérents avec les recherches théoriques précédentes basées sur le potentiel d'échange de Becke-Johnson modifié par Tran Balaha (TB-mBJ).

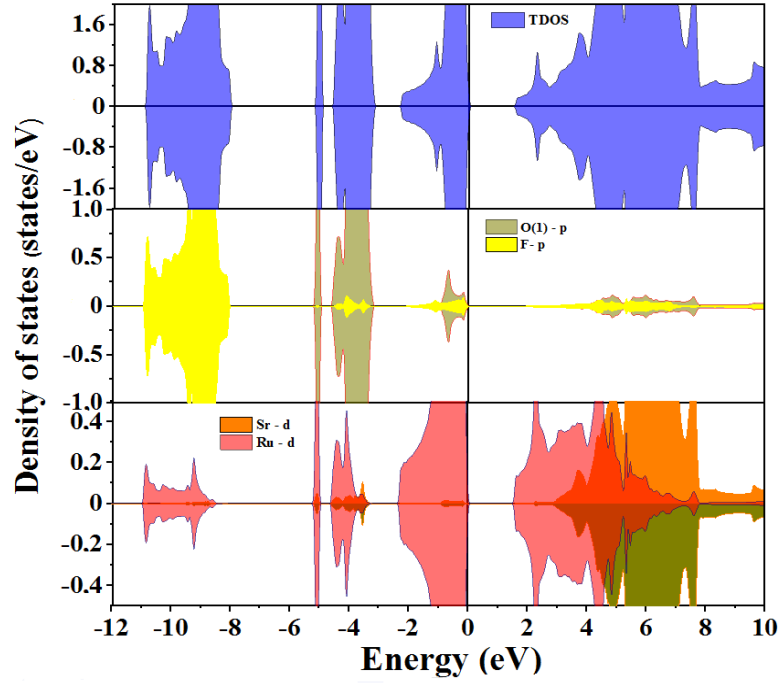


Fig. V. 17 – (b). Densités d'états totales et partielles polarisées en spin dans le $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ en utilisant la fonction hybride (YS-PBE0).

V. 2. 2. 3. 3. Sr_2RuO_4 dopé au fluor : $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ sous une déformation

Les bandes interdites calculées en fonction du CTS sont illustrées dans la **Fig. V. 16**. On peut observer que la nature semi-conductrice du $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ persiste après l'application d'une contrainte externe. En effet, l'étirement ramène la bande interdite électronique à 1,75 eV à $\varepsilon_z = + 0.08$. La contrainte de compression appliquée réduit l'énergie de la bande interdite à 1,15 eV à $\varepsilon_z = - 0.08$.

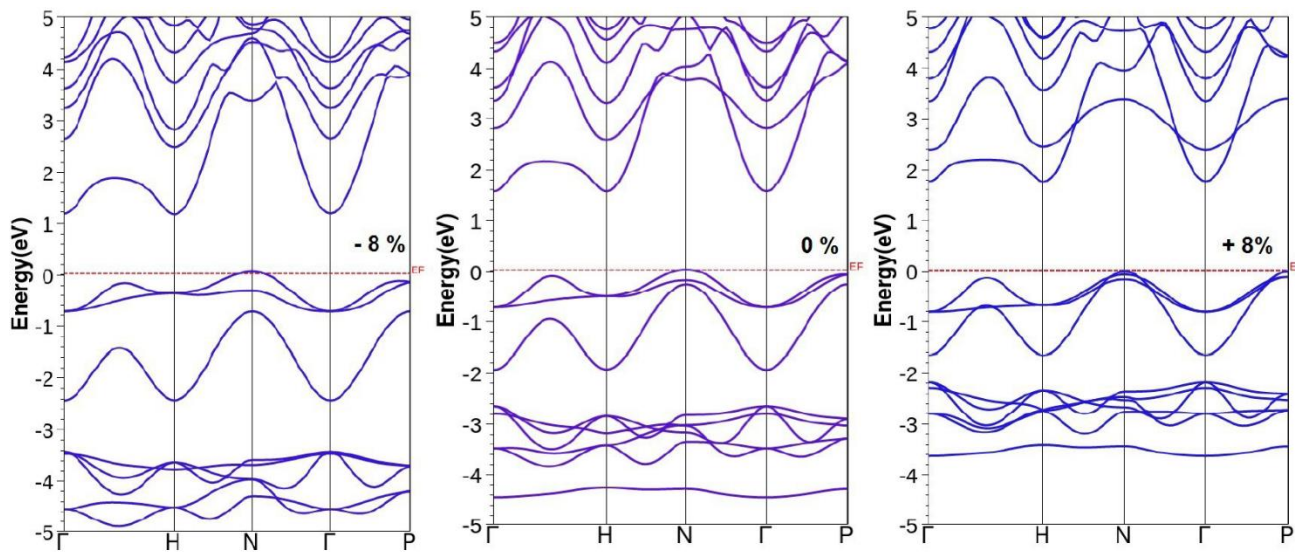


Fig. V. 17 – (c). Structures de bandes polarisées en spin du $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ non déformé et sous déformation en utilisant la fonction hybride (YS-PBE0).

V. 2. 3. 4. Masses effectives

La mobilité des porteurs est une caractéristique extrêmement importante des composés semi-conducteurs, et elle est principalement régie par les masses effectives des porteurs. Indubitablement, la masse effective est un paramètre de base important en relation avec les caractéristiques discernables d'un solide, y compris l'efficacité d'une cellule solaire et la vitesse d'un circuit intégré. Dans ce travail, l'interaction spin-orbite est négligée. Par conséquent, les bandes d'énergie dispersives au voisinage du niveau de Fermi sont paraboliques, avec de larges courbures pour les systèmes non déformés et déformés (**Fig. V. 17 – (c)**). Ces courbes impliquent de faibles masses effectives pour les porteurs responsables de ces bandes, ce qui favoriserait une grande mobilité des porteurs [343]. Le rapport des masses effectives des électrons (m_e^*/m_e), les masses effectives des trous lourds (m_{hh}^*/m_e) et les masses effectives des trous légers (m_{lh}^*/m_e) ont été calculés autour du niveau de Fermi par un simple ajustement parabolique selon l'équation suivante :

$$\frac{1}{m_e^*} = \frac{\partial^2 E(k)}{\hbar^2 \partial k^2} \quad (V. 3)$$

Où $\hbar$ est la constante de Planck réduite, k est le vecteur d'onde, et $E(k)$ est l'énergie électronique du vecteur d'onde. À partir de l'expression précédente et en utilisant les dérivées secondes de la VBM et de la CBM, les éléments diagonaux du tenseur de masse effective pour les trous et les électrons ont été déduits, respectivement. Les données proches de la VBM et de la CBM ont pu être ajustées avec un polynôme quadratique ($E = B_2 k^2 + B_1 k + C$), et les valeurs obtenues sont listées dans le **Tableau. V. 4**. Dans l'état d'équilibre ($\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ non déformé), les masses effectives sont de $0,20 m_0$, $1,02 m_0$ et $0,27 m_0$ pour les électrons, les trous lourds et les trous légers, respectivement (Où m_0 est la masse de l'électron libre). Comme le montre le **Tableau. V. 4**, les amplitudes des valeurs susmentionnées sont sensiblement modifiées par l'application d'une contrainte externe de compression ou de traction (CTS). La masse effective des électrons au niveau du CBM est extrêmement faible en raison de la forte courbure autour du point H. De plus, les masses effectives des électrons calculées sont très faibles. En outre, les masses effectives des électrons calculées sont isotropes, de sorte que les surfaces d'énergie constante sont des sphères [343]. En revanche, les masses effectives des trous légers et lourds sont plus grandes que celles des électrons parce qu'au niveau du VBM et du VB autour du niveau de Fermi, les bandes ont des courbures plus faibles que celles du CBM.

La fonction hybride décrit précisément la dispersion de la bande de mélange entre les orbitales p et les états $\text{Ru} - 4d$, ce qui nous permet d'obtenir une masse effective moyenne des porteurs avec plus de précision. Aucune donnée expérimentale ou théorique n'est disponible pour la

comparaison. Néanmoins, nous fournissons ici une prédiction théorique des masses effectives, ce qui devrait combler une lacune et contribuer à des recherches supplémentaires.

	Déformation (%)	m_e^*/m_e	m_{hh}^*/m_e	m_{lh}^*/m_e
Sr₂RuO₂F₂	0%	0,20	1,02	0,27
Traction	2%	0,17	0,85	0,36
	4%	0,16	0,79	0,41
	6%	0,16	0,68	0,45
	8%	0,16	0,61	0,49
Compression	-2%	0,21	1,20	0,35
	-4%	0,20	1,32	0,36
	-6%	0,19	1,52	0,36
	-8%	0,18	1,76	0,35

Tableau. V. 4. Rapport entre la masse effective des électrons (m_e^*/m_e) et la masse effective des trous lourds (m_{hh}^*/m_e) et des trous légers (m_{lh}^*/m_e).

V. 2. 2. 5. Propriétés de transport

Le code BoltzTraP s'est avéré être une technique de calcul efficace pour simuler les propriétés de transport électronique. Les propriétés de transport du Sr₂RuO₄ pur et dopé ont été simulées sur la base de la structure électronique calculée en utilisant la théorie de Boltzmann. D'une manière générale, une contrainte externe de compression ou de traction (CTS) a un effet plus important sur le courant dans un matériau semi-conducteur que dans un métal. Non seulement les dimensions physiques changent sous la contrainte, mais la mobilité des porteurs (μ) et la conductivité électrique des trous et des électrons (σ_h et σ_e) peuvent également être affectées. Comme prévu, la conductivité électrique ($\sigma_e = ne\mu_e$ et $\sigma_h = pe\mu_h$) est liée à la densité des porteurs de charge et à leur mobilité selon $\mu_e = e\tau_e/m_e^*$ et $\mu_h = e\tau_h/m_h^*$. Ces expressions indiquent que les espèces avec les petites masses effectives ont une mobilité importante. Par conséquent, la combinaison d'une mobilité modérée et d'une concentration raisonnable de porteurs permet d'obtenir de meilleures propriétés thermoélectriques.

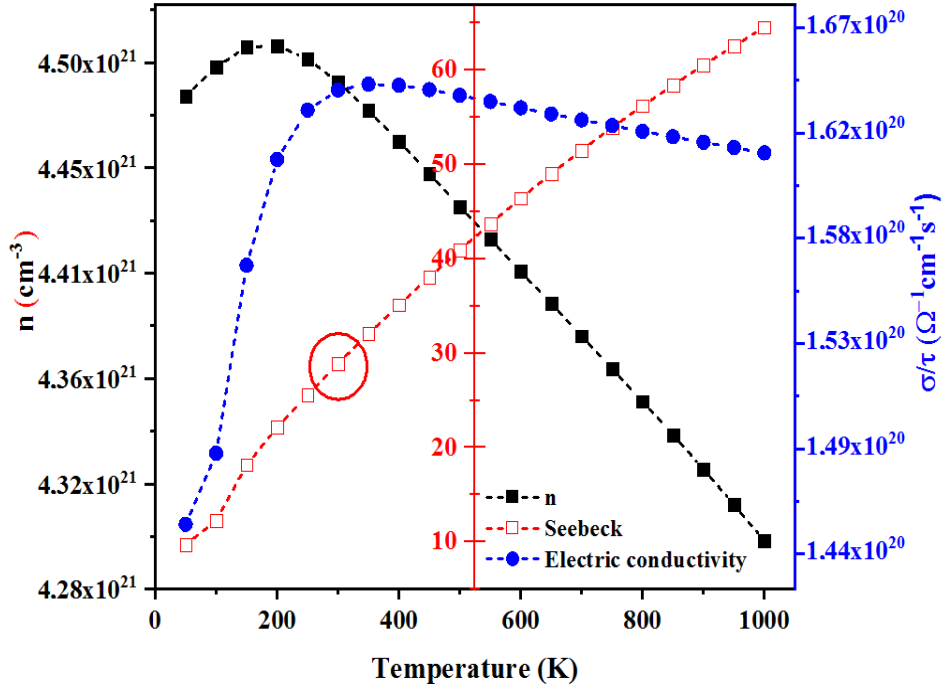


Fig. V. 18. Concentration de porteurs, coefficient Seebeck et conductivité électrique du Sr_2RuO_4 .

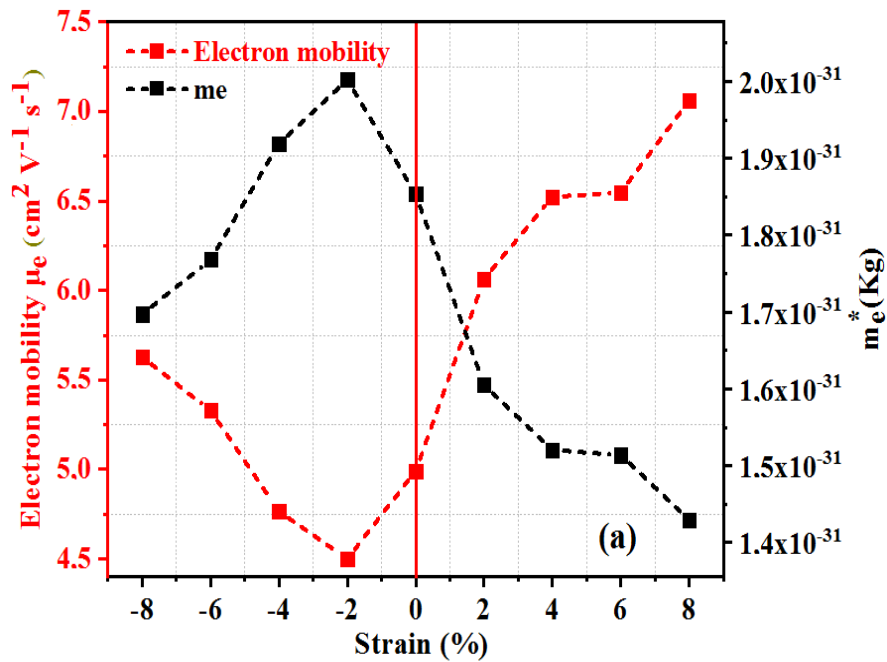
V. 2. 2. 5. 1. Taux de diffusion

Les conductivités électriques σ/τ du Sr_2RuO_4 pur et dopé peuvent être estimées grâce aux données de structure électronique ajustées à la théorie de transport semi-classique de Boltzmann par l'approche de la bande rigide (*the rigid band approach*). Il semble qu'il soit impossible de calculer la conductivité électrique (σ) sans connaître le taux de diffusion (τ^{-1}). Pour déduire la valeur de τ , nous avons utilisé les données expérimentales de la référence [344], qui auraient dû idéalement provenir d'échantillons thermoélectriques. Keawprak et al. ont effectué des mesures expérimentales sur un matériau céramique Sr_2RuO_4 , et ont rapportés une conductivité électrique expérimentale de $\sigma_{\text{exp}} = 7 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ et un coefficient Seebeck de $S_{\text{exp}} = 28 \mu\text{V/K}$ à température ambiante (RT) [344]. Par comparaison avec la valeur calculée $S = 28,89 \mu\text{V/K}$ (d'après la **Fig. V. 18**), nous obtenons une valeur de $n = 4,37 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ pour cet échantillon à la température ambiante RT. La **Fig. V. 18** montre que les coefficients de Seebeck simulés et expérimentaux sont fortement cohérents et égaux à $T = 300 \text{ K}$ ($S \approx S_{\text{exp}}$). En termes généraux, le coefficient de Seebeck reflète le fait que les électrons sont des porteurs d'électricité et de chaleur. Le coefficient de Seebeck et la conductivité électrique sont inversement corrélés et dépendent fortement de la concentration des porteurs, de la masse effective et de la température. Dans les formulations théoriques, à une température bien définie, chaque valeur de S correspond à une conductivité électrique spécifique σ/τ . Par conséquent, la conductivité expérimentale rapportée σ_{exp} a été combinée avec la conductivité σ/τ calculée ($\sigma_{\text{exp}} \approx \sigma/\tau$) pour

donner $\tau = 4,55 \times 10^{-17}$ s pour l'échantillon étudié à la température ambiante. Notre approche est cohérente avec les méthodes précédemment utilisé pour les semi-conducteurs dans d'autres études théoriques [345-347]. De manière intéressante, Guptasarma et al. ont également rapporté les premières études du temps de relaxation des porteurs dans Sr_2RuO_4 à 300 K, en utilisant des mesures de réflectivité optique pompe-sonde jusqu'à l'échelle de la femtoseconde [348]. Ils ont obtenu une valeur de $\tau = 2,50 \times 10^{-17}$ s. Généralement, les défauts, les imperfections et les impuretés dans les échantillons expérimentaux sont inévitables, alors que les résultats de simulation obtenus sont basés sur une structure de réseau parfaite et un matériau sans défaut. Ainsi, l'existence ou l'absence de défauts explique les différences observées entre les caractéristiques thermoélectriques expérimentales et théoriques. Malgré la discordance observée, les temps de relaxation sont du même ordre de grandeur ($\tau \approx 10^{-17}$ s).

La combinaison des méthodes expérimentales et théoriques est un moyen éprouvé pour estimer le temps de relaxation τ dans les recherches théoriques [345-347]. Dans le cas d'un dopage important, le temps de relaxation des porteurs peut être exprimé par la formule empirique : $\tau = AT^{-1}n^{-1/3}$ (τ in s, T in K, n in cm^{-3}), où A est la constante du matériau [349]. Ong et al. [345] ont supposé qu'une dépendance approximative électron-phonon T est conforme à $\sigma \propto T^{-1}$, bien que pour la dépendance du dopage il existe une forme standard électron-phonon $\tau \propto T^{-1/3}$ [345]. À cet égard, et en combinaison avec nos résultats théoriques, le taux de diffusion est donné comme $\tau = 2,28 \times 10^{-5} T^{-1} n^{-1/3}$ ($A = 2,28 \times 10^{-5}$).

V. 2. 2. 5. 2. Influence de la déformation uniaxiale sur la mobilité



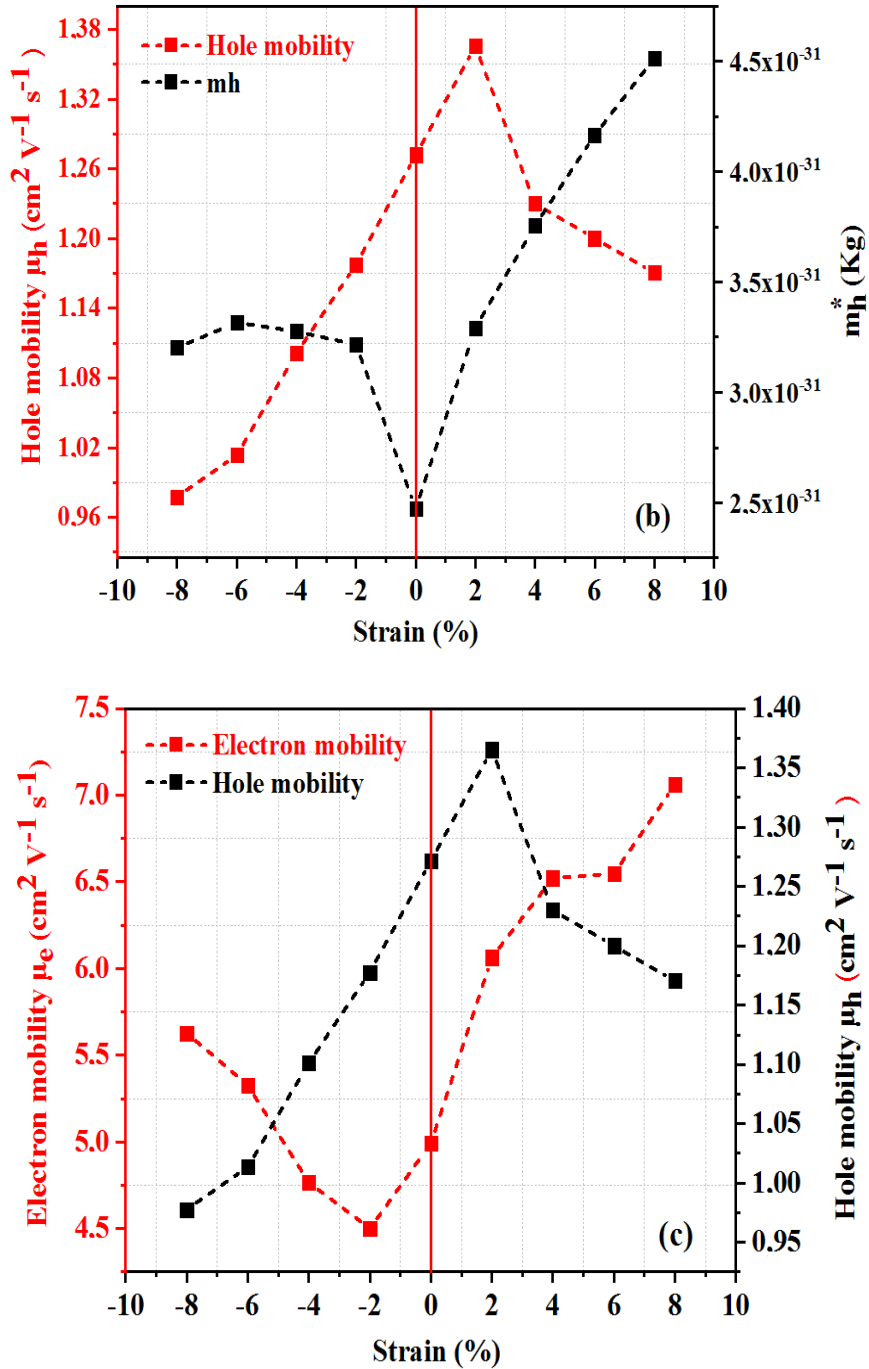
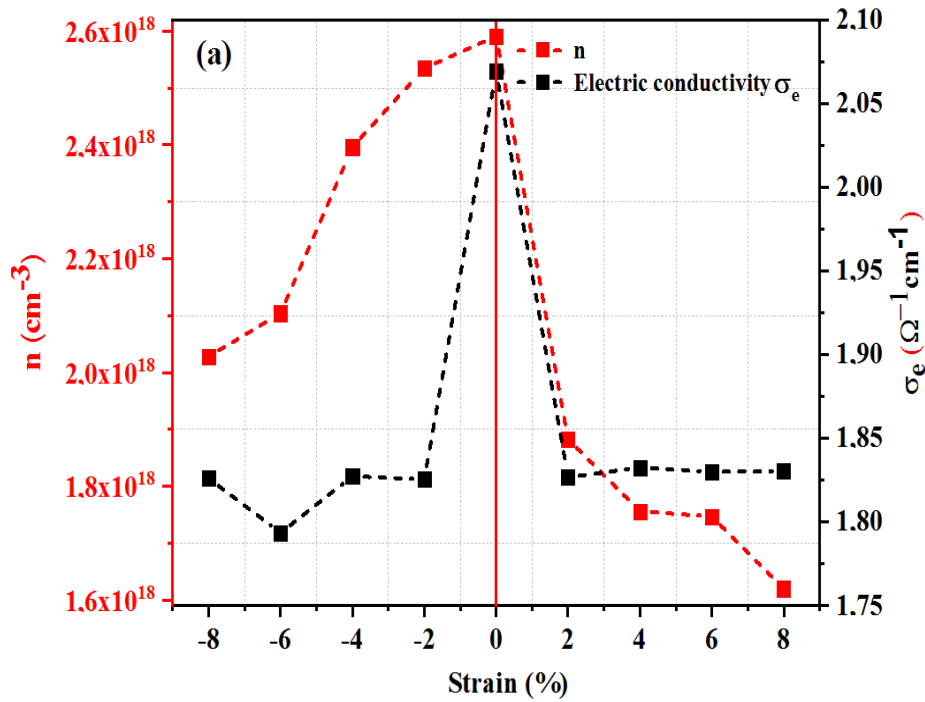


Fig. V. 19. Mobilité des porteurs [(a, c) électrons et (b, c) trous] et leurs masses effectives à température ambiante de $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ déformé et non déformé.

Pour relier directement la variation de l'énergie de la bande interdite à la conductance électrique, la conductivité électrique, la mobilité des électrons et des trous, et la concentration des porteurs ont été estimées à l'aide de la fonction hybride YS-PBE0.

Les théories de la diffusion des électrons dans les semi-conducteurs à travers plusieurs interactions avec les vibrations du réseau indiquent que la mobilité des porteurs (électrons et trous) dépend fortement de la masse effective [350]. La mobilité varie en fonction de la

déformation et présente un comportement opposé aux masses effectives à température ambiante (RT, environ 300 K), comme le montre la **Fig. V. 19 – (a) – (b)**. Sans aucun doute, les caractéristiques ci-dessus peuvent être renforcées ou affaiblies par l'application d'une contrainte externe de compression ou de traction (CTS). La mobilité des électrons est significativement affectée par la déformation; elle diminue régulièrement sous pression et passe brusquement à $4.99 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ dans le composé non déformé, comme l'illustre la **Fig. V. 19 – (a)**. Au contraire, l'étirement uniaxial a amélioré efficacement les propriétés de transport d'électrons. Les résultats suggèrent que la contrainte de traction augmente progressivement les masses effectives des trous et réduit leurs mobilités à $1,17 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Inversement, une augmentation linéaire de la mobilité des trous a été observée lorsque la contrainte a été étendue de $\varepsilon_z = -0,08$ à $\varepsilon_z = +0,02$ (**Fig. V. 19 – (b)**). Cette grande mobilité peut être le résultat de deux facteurs : le plus évident est la masse effective la plus légère, comme nous l'avons prouvé précédemment, mais elle pourrait également être due à une constante de potentiel de déformation plus faible, comme l'ont rapporté Zhong et al [350].



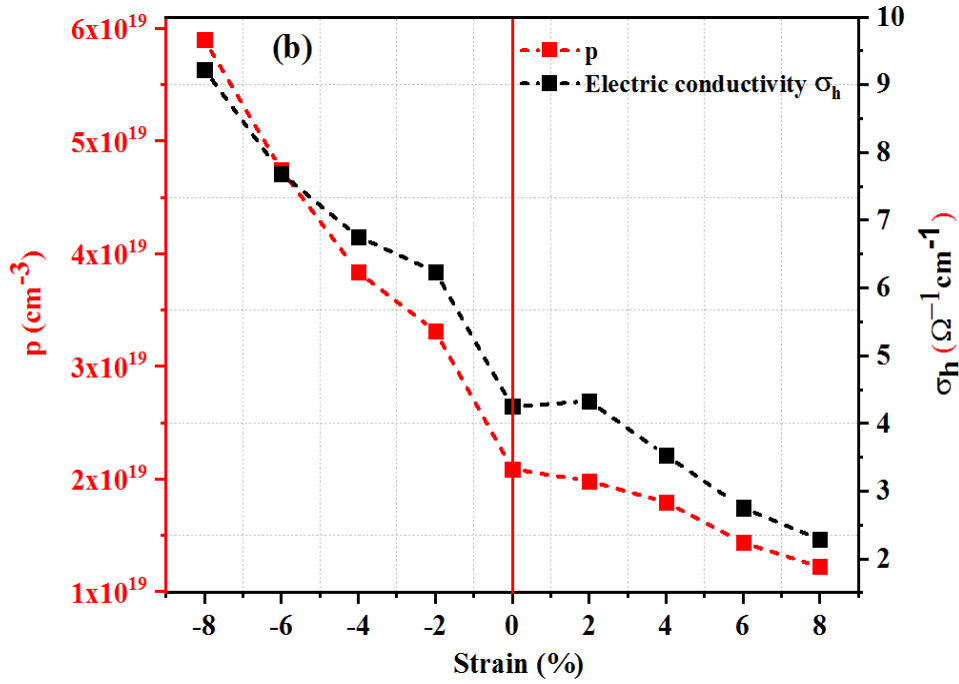


Fig. V. 20. Concentration de porteurs [(a) électrons et (b) trous] et leurs conductivités électriques à la température ambiante dans le $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ déformé et non déformé.

Plus important encore, les données de la **Fig. V. 19** sont quantitativement comparables à celles de la **Fig. V. 20**. En effet, la mobilité des porteurs diminue avec l'augmentation de leur concentration en raison de l'augmentation du taux de diffusion (le même comportement a été observé pour les électrons et les trous) [351]. Les mobilités des trous et des électrons ont été prédites en fonction de la température (50-400 K) ; voir **Fig. V. 21 – (a) – (b)**. La vibration du réseau s'intensifie avec l'augmentation de la température, ce qui conduit à un nombre croissant d'interactions électron-phonon et améliore la diffusion des électrons libres. Le temps entre deux diffusions ou collisions d'électrons consécutives est proportionnel à la mobilité des porteurs et est appelé temps de relaxation (τ), $\mu = e\tau/m^*$ [350]. Les temps de relaxation sont souvent du même ordre de grandeur pour les électrons et les trous. En outre, la diffusion des phonons est renforcée à une température relativement élevée, ce qui réduit τ . C'est la raison inhérente pour laquelle la mobilité diminue progressivement avec l'augmentation de la température. Malgré la réduction observée, les mobilités peuvent être modifiées en appliquant une contrainte externe de compression ou de traction, comme l'illustre la **Fig. V. 19 – (c)**. Néanmoins, la mobilité de l'électron est environ 5,62 – 6,03 fois celle du trou à la température ambiante entre $\epsilon_z = -0.08$ et $\epsilon_z = +0.08$. Ainsi, le $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ conserve un comportement de conducteur électrique de type n. D'après les **Fig. V. 20 – (a) – (b)**, la concentration en électrons augmente progressivement avec la pression, mais s'inverse soudainement sous étirement uniaxial. Pendant ce temps, un déclin

régulier a été observé pour la densité de trous, et la conductivité électrique a montré un comportement similaire. L'ingénierie avec la déformation garantit efficacement une bande interdite modérée avec la plus grande mobilité des porteurs, et offre donc de réelles possibilités d'améliorer les performances électriques.

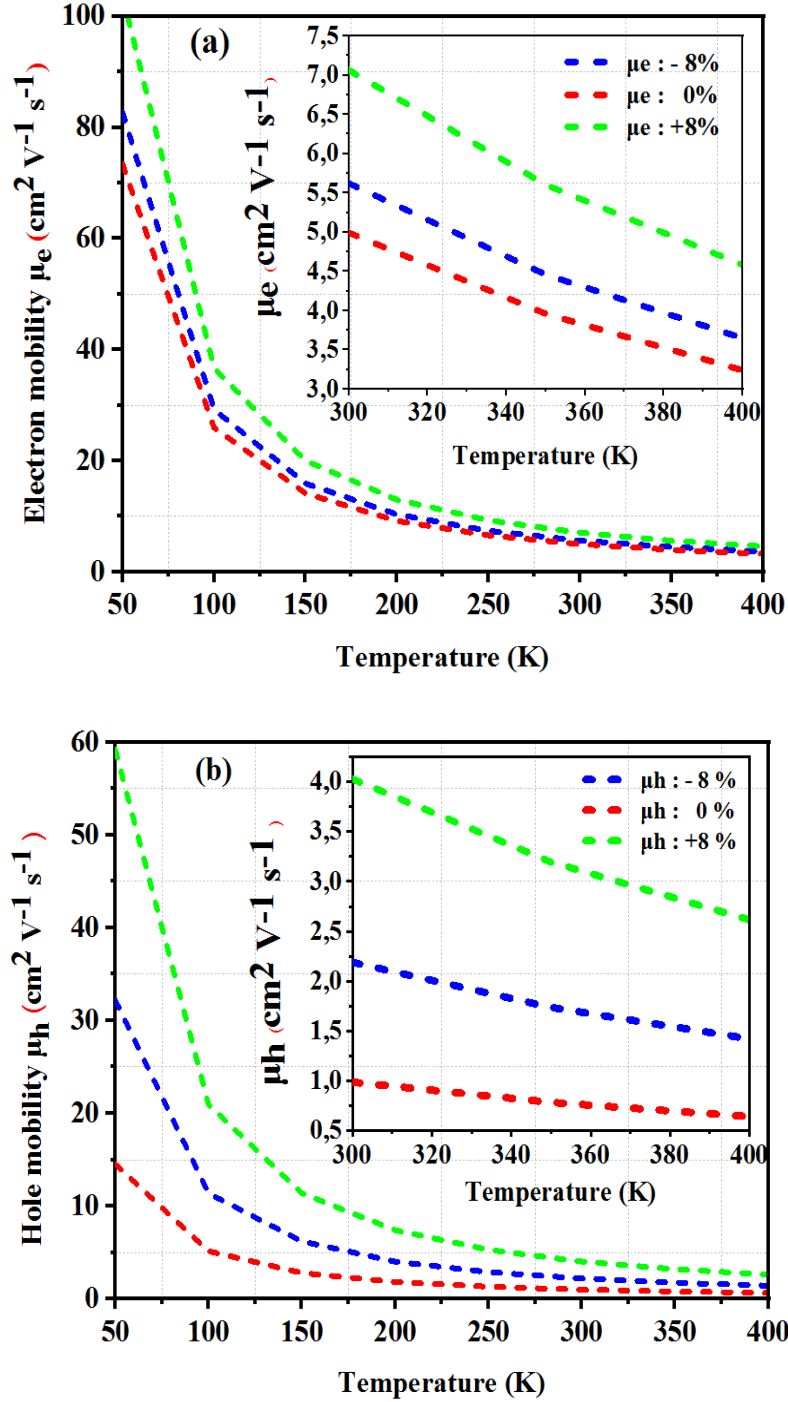


Fig. V. 21 – (a) – (b). Mobilité des porteurs [(a) électrons et (b) trous] en fonction de la température à $\epsilon_z = -8\%$, 0% , et $+8\%$.

V. 3. Conclusion

En résumé, la stabilité, la structure électronique, les propriétés optiques et les propriétés thermoélectriques du Sr_2RuO_4 dopé au fluor ont été simulées à l'aide du potentiel TB-mBJ et de la fonction hybride (YS-PBE0). Les aspects pertinents de cette recherche sont résumés ci-dessous :

- Les résultats suggèrent que l'état fondamental métallique de Sr_2RuO_4 est principalement décrit par l'interaction entre les états Ru- 4d et O - 2p.
- La substitution de l'oxygène par du fluor sur les sites $\text{O}_{(1)}$ abaisse la symétrie et provoque une ouverture de la bande d'énergie dans les deux états de spin.
- Un déplacement des pics de spectre d'absorption est constaté sous les différents CTS vers des longueurs d'onde les plus élevées.
- La nature semi-conductrice du $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ persiste même après l'application d'une contrainte externe de compression ou de traction (CTS).
- La masse effective des porteurs a été déduite des structures de bande simulées. En effet, la masse effective des électrons est inférieure à la masse effective des trous (trous légers et lourds) car au niveau de la VBM et de la VB autour du niveau de Fermi, les bandes ont des courbures plus faibles que celles de la CBM. En combinant les résultats théoriques actuels avec les approches expérimentales rapportées précédemment, le temps de relaxation des porteurs de $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ (dans le cas d'un dopage lourd) peut être exprimé comme $\tau = AT^{-1}n^{-1/3}$ ($A = 2.28 \times 10^{-5}$).
- Dans le $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ déformé et non déformé, les mobilités des électrons et des trous sont extrêmement sensibles au CTS et sont inversement proportionnelles aux masses effectives des porteurs. Plus précisément, la mobilité des électrons est environ 5,62-6,03 fois celle des trous, ce qui préserve le comportement de conduction électrique de type n.

Notre principale conclusion est que l'ingénierie de la déformation est une technique extrêmement prometteuse pour étendre les applications des semi-conducteurs et renforcer les dispositifs thermoélectriques.

CHAPITRE 6

PÉROVSKITES EN COUCHES MINCES

VI. Introduction

L'étude des propriétés mécaniques et thermodynamiques présente plusieurs intérêts car elles se rapportent aux diverses propriétés fondamentales de l'état solide telles que: Elles nous fournissent des informations sur la rigidité, l'anisotropie des matériaux, la dilatation thermique, la température de Debye, le point de fusion, etc. [265-267]. Afin de confirmer la stabilité de quelques matériaux traités dans cette thèse (SrRuO_4 , SrRuO_2F_2), nous avons étudié leurs propriétés élastiques qui ont une signification considérable en science et en technologie. Par la suite, nous avons exploité quelques techniques numériques pour mettre ces composés sous la forme des couches minces, et évaluer les effets de l'épaisseur sur leurs propriétés physiques.

VI. 1. Stabilité mécanique et paramètres thermodynamiques des composés Sr_2RuO_4 et $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ sous l'effet de la pression et de la température

Nous présentons dans cette partie une étude sur les propriétés mécaniques et thermodynamiques de l'alliage $\text{Sr}_2\text{RuO}_{4-x}\text{F}_x$ ($x = 0, 2$). La méthode d'approximation de Voigt-Reuss-Hill est appliquée pour analyser les constantes élastiques, le coefficient de Poisson, le module de cisaillement, le module d'Young, etc. De plus, nous avons effectué un calcul quasi-harmonique du modèle de Debye pour prédire les propriétés thermodynamiques et leurs dépendances en température et en pression. Les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre de Gibbs, la capacité thermique, le paramètre de Grüneisen et la température de Debye sont obtenus et discutés avec succès.

VI. 1. 1. Détails de calcul

Les propriétés élastiques et thermodynamiques des composés Sr_2RuO_4 et $\text{Sr}_2\text{RuO}_{4-x}\text{F}_x$ sont étudiées à l'aide de la méthode FP-LAPW (full-potential linearized augmented-plane-wave). Nous avons appliqué l'approximation du gradient généralisé présentée par Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) pour décrire les effets d'échange-corrélation et évaluer les paramètres de l'état fondamental. Le potentiel d'échange de Becke-Johnson modifié par Tran Balaha (TB-mBJ) est mis en œuvre pour pallier les insuffisances des calculs de propriétés électroniques et de bandes interdites. Les calculs statiques sont effectués à l'aide de la grille ($10 \times 10 \times 10$) dans l'espace réciproque. Le critère de convergence est sélectionné avec une précision de 10^{-6} Ry, tandis que les itérations sont arrêtées lorsque le seuil de convergence des forces est d'environ 10^{-4} eV/Å. Le produit du module maximal du vecteur réciproque (K_{max}) et le plus petit de tous les rayons de la sphère atomique (R_{min}) est de 8 ($K_{\text{max}} \times R_{\text{min}} = 8$). L'énergie qui définit la séparation entre l'état de noyau et l'état de valence est choisie pour être -6.0 Ry.

VI. 1. 2. Propriétés élastiques

La propriété élastique est une caractéristique importante des solides. Elle est étroitement liée à diverses propriétés physiques fondamentales, telles que la chaleur spécifique, le point de fusion, la température de Debye, le coefficient de dilatation thermique, etc. Le tenseur élastique C_{ij} est obtenu en effectuant six distorsions finies du réseau et en dérivant les constantes élastiques de la relation contrainte-déformation [351]. D'autres propriétés élastiques peuvent être déterminées sur la base des constantes élastiques calculées C_{ij} , telles que le module apparent (B) et le module de cisaillement (G). Deux théories différentes sont utilisées pour évaluer les modules élastiques [352]: la théorie de Reuss (B_R et G_R) et la théorie de Voigt (B_V et G_V) [353] :

$$B_V = \frac{1}{9} [(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + 2(C_{12} + C_{23} + C_{31})] \quad (VI.1)$$

$$G_V = \frac{1}{15} [(C_{11} + C_{22} + C_{33}) - 2(C_{12} + C_{23} + C_{31}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66})] \quad (VI.2)$$

$$\frac{1}{B_R} = (S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{23} + S_{31}) \quad (VI.3)$$

$$\frac{1}{G_R} = 4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{23} + S_{31}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66}) \quad (VI.4)$$

C_{ij} est la matrice inverse de S_{ij} , et ils présentent les coefficients de rigidité élastique et les coefficients de compliance élastique, respectivement. D'autre part, il existe une théorie dite 'théorie de Hill', où [354] :

$$B_H = (B_V + B_R)/2 \quad (VI.5)$$

$$G_H = (G_V + G_R)/2 \quad (VI.6)$$

Le critère de Pugh assure que lorsque B_H/G_H est inférieur (supérieur) à 1,75, le matériau est considéré comme fragile (ductile) [355]. En outre, le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν sont obtenus à l'aide des formules suivantes [356] :

$$E = 9BG/(3B+G) \quad (VI.7)$$

$$\nu = (3B-2G)/[2(3B+G)] \quad (VI.8)$$

Pour un cristal tétragonal, il existe neuf constantes élastiques monocristallines indépendantes caractérisent la capacité d'un matériau à se déformer sous une petite contrainte (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{22} , C_{23} , C_{33} , C_{44} , C_{55} , and C_{66}). La stabilité mécanique est confirmée à l'aide des critères de Born [357]. Contre toute déformation élastique homogène, le matériau est considéré comme stable lorsque les conditions suivantes sont vérifiées :

$$\left. \begin{aligned} (C_{11} - C_{12}) > 0, (C_{11} + C_{33} - 2 C_{13}) > 0 \\ C_{11} > 0, C_{22} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0 \\ (2 C_{11} + C_{33} + 2 C_{12} + 4 C_{13}) > 0 \end{aligned} \right\} \quad (VI.9)$$

Le calcul aux premiers principes des tenseurs de contrainte est présenté par Nielsen et Martin [358,359] suivant la loi de Hooke ($\sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl}$), où σ_{ij} présente le tenseur de contrainte, ϵ_{kl} est le tenseur de déformation lagrangien, et C_{ijkl} est le tenseur de constante élastique qui est une matrice 6×6 (36 éléments dans les cas généraux). La loi de Hooke généralisée pour une structure tétragonale peut être écrite comme [360] :

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \tau_1 \\ \tau_2 \\ \tau_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \gamma_1 \\ \gamma_2 \\ \gamma_3 \end{pmatrix} \quad (\text{VI.10})$$

Où σ_i et τ_i sont les contraintes normales et de cisaillement, respectivement, tandis que ϵ_i et γ_i sont les déformations normales et de cisaillement, respectivement. Les constantes élastiques (rigidité) et les compliances élastiques prédites du Sr_2RuO_4 et du $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ tétragonaux sont présentées sous forme de matrice en notation de Voigt à 0K :

- **Constantes élastiques (rigidités) en GPa de Sr_2RuO_4 :**

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} 477.0 & 310.0 & 173.3 & 0 & 0 & 0 \\ 310.0 & 477.0 & 173.3 & 0 & 0 & 0 \\ 173.3 & 173.3 & 587.6 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 75.7 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 75.7 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 63.9 \end{pmatrix}$$

- **Constantes élastiques (rigidité) en GPa de $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$:**

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} 871.2 & 557.4 & 32.9 & 0 & 0 & 0 \\ 557.4 & 871.2 & 32.9 & 0 & 0 & 0 \\ 32.9 & 32.9 & 695.7 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 51.2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 51.2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 9.4 \end{pmatrix}$$

- **Les compliances élastiques en 1/GPa de Sr_2RuO_4 :**

$$S_{ij} = \begin{pmatrix} 0.00372 & -0.00226 & -0.00043 & 0 & 0 & 0 \\ -0.00226 & 0.00372 & -0.00043 & 0 & 0 & 0 \\ -0.00043 & -0.00043 & 0.00196 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0.01320 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0.01320 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0.01564 \end{pmatrix}$$

- **Les compliances élastiques en 1/GPa de $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$:**

$$S_{ij} = \begin{pmatrix} 0.00194 & -0.00124 & -0.00003 & 0 & 0 & 0 \\ -0.00124 & 0.00194 & -0.00003 & 0 & 0 & 0 \\ -0.00003 & -0.00003 & 0.00144 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0.01954 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0.01954 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0.10597 \end{pmatrix}$$

Les résultats suggèrent que C_{11} , C_{12} et C_{33} de Sr_2RuO_4 sont tous plus petits que ceux de $Sr_2RuO_2F_2$, indiquant que les axes c du composé tétragonal Sr_2RuO_4 sont plus faciles à comprimer que pour le composé $Sr_2RuO_2F_2$. De plus, les valeurs obtenues pour C_{44} sont sensiblement plus petites que celles de C_{11} , indiquant la résistance des matériaux étudiés à la déformation par cisaillement le long du plan (100). La raison devrait être que C_{11} est principalement déterminé par la liaison covalente polaire plus forte et stable entre les électrons $Ru - 4d$ et $O_{(1)/(2)} - 2p$ qui se trouve le long de l'axe a , tandis que C_{44} est principalement déterminé par la faible hybridation entre les orbitales $Ru - 4d / F - p$ et l'ionicté des liaisons $Sr - O$ qui se trouvent le long de l'axe c . La valeur la plus basse qui se produit sur C_{66} implique que la déformation de cisaillement, correspondant à C_{66} , est la plus facile à réaliser par rapport aux autres déformations. Les grandes divergences dans les constantes élastiques indiquent aussi que les matériaux Sr_2RuO_4 et $Sr_2RuO_2F_2$ sont mécaniquement anisotropes. Malgré la disparité des C_{ij} entre les 2 composés Sr_2RuO_4 et $Sr_2RuO_2F_2$, les deux phases tétraгонаles sont mécaniquement stables car les constantes élastiques satisfont la condition de stabilité mécanique de Born. En utilisant les constantes élastiques calculées C_{ij} , les modules de compression (B) et de cisaillement (G) des structures cristallines peuvent être calculés selon les approximations de Voigt, Reuss et Hill, comme indiqué dans le **Tableau VI. 1**.

Selon les critères de Pugh, le rapport B_H/G_H sépare les matériaux ductiles des matériaux fragiles. La fragilité et la ductilité ont une grande influence sur le comportement mécanique d'un matériau. Pour Sr_2RuO_4 , le rapport B_H/G_H est de 3,38, la découverte est cohérente, dans une certaine mesure, avec l'investigation théorique précédemment rapportée ($B_H/G_H = 2,15$) par Xi-Ping Hao et al [361]. Pour le composé $Sr_2RuO_2F_2$, le rapport B_H/G_H calculé en utilisant l'approche PBE-GGA+TB-mBJ est égale à 4,42. Cette valeur est supérieure au point critique de Pugh, donc $Sr_2RuO_2F_2$ a une caractéristique ductile. Les deux composés tétraгонаux montrent une nature ductile puisque leurs rapports B_H/G_H sont $> 1,75$. La relation de Cauchy qui est définie comme $C_c = C_{12} - C_{44}$ est un paramètre important signifiant la ductilité ou la fragilité d'un matériau [359]. Une valeur positive de ce paramètre assure la ductilité du matériau, sinon, il est fragile lorsque la valeur est négative. Le C_c calculé en utilisant l'approximation PBE-GGA+TB-mBJ de Sr_2RuO_4 et $Sr_2RuO_2F_2$ est de 234,5 GPa et 506,2 GPa, respectivement.

De ces résultats, nous pouvons conclure que les matériaux étudiés sont ductiles, ce qui confirme les critères de Pugh. Le module de compression est significativement plus grand que le module de cisaillement. Ce résultat indique que la déformation par cisaillement est plus facile à réaliser, et que le paramètre limitant la stabilité du Sr_2RuO_4 et $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ est le module de cisaillement. Le module d'Young et le coefficient de Poisson sont des paramètres importants pour la sélection des matériaux dans la conception technique (**Tableau VI. 1**). Les modules de Young de Voigt du Sr_2RuO_4 et $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ sont prévus pour être 276,6 GPa et 385,12 GPa, alors que les rapports de Poisson de Voigt sont de 0,35 et 0,34, respectivement. L'anisotropie élastique Λ est fortement liée à la probabilité de promouvoir des microfissures dans les solides. Pour un cristal isotrope, l'anisotropie élastique est d'environ 1. Avec toute déviation de l'unité, le cristal devient anisotrope. Les composés simulés Sr_2RuO_4 et $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ ont des facteurs anisotropes de 0,10 et 0,63, respectivement. Par conséquent, ce sont des cristaux fortement anisotropes.

Parameters	Sr_2RuO_4	$\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$
Module de compression de Voigt B_V (GPa)	317,20	409,38
Module cisaillement de Voigt G_V (GPa)	102,09	143,36
Module de compression de Reuss B_R (GPa)	317,08	368,88
Module cisaillement de Reuss G_R (GPa)	85,11	32,49
Module de compression de Hill B_H (GPa)	317,14	389,13
Module de cisaillement de Hill G_H (GPa)	93,60	87,92
B_H/G_H	3,38	4,42
Module de Young de Voigt E	276,60	385,12
Rapport de Poisson de Voigt ν	0,35	0,34
Module de Young de Reuss E	234,36	94,68
Rapport de Poisson de Reuss ν	0,38	0,46
Module de Young de Hill E	255,65	245,30
Rapport de Poisson de Hill ν	0,37	0,39
Λ	0,10	0,63
C_c (GPa)	234,5	506,2

Tableau VI. 1. Paramètres élastiques calculés : module de cisaillement (G) et module de masse (B), coefficient de Poisson (ν), module de Young (E), relation de Cauchy (C_c) en utilisant les approximations de Voigt, Reuss et Hill.

VI. 1. 3. Étude thermodynamique

Dans cette partie nous sommes intéressés à l'étude des propriétés thermodynamiques, pour étendre nos connaissances sur les comportements spécifiques des matériaux étudiés lorsqu'ils sont soumis à un environnement à différentes pressions et températures. Les propriétés thermodynamiques sont déterminées dans la gamme de températures allant de 0 à 400 K et en variant la pression de 0 à 25 GPa avec un pas de 5 GPa et en utilisant le modèle quasi harmonique de Debye mis en œuvre dans le code Gibbs.

VI. 1. 3. 1. Modèle quasi-harmonique

Dans un premier temps, un jeu de calculs de l'énergie totale en fonction du volume (E-V) a été performé, en utilisant une approximation statique. Ensuite, les résultats trouvés sont ajustés par une équation d'état (EOS) numérique afin de déterminer les propriétés macroscopiques à $P = 0$ GPa et $T = 0$ K et de dériver les propriétés macroscopiques en fonction de la pression P et la température à partir des relations thermodynamiques standards. Dans le modèle quasi harmonique, la fonction de non-équilibre de Gibbs $G^*(V; P; T)$ peut être écrite sous la forme suivante :

$$G^*(V; P; T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}[\theta(V); T] \quad (\text{VI.11})$$

Avec : $E(V)$ est l'énergie totale par cellule unitaire, PV correspond à la constante de pression hydrostatique, $\theta(V)$ est la température de Debye et A_{vib} est le terme de vibration, qui peut être écrit selon le modèle de Debye de la densité d'état de phonon [262] :

$$A_{\text{vib}}(\theta, T) = nkT \left[\frac{9\theta_D}{8T} + 3 \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta_D}{T}} \right) - D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right] \quad (\text{VI.12})$$

n est le nombre d'atomes par unité de volume. $D(\theta_D/T)$ représente l'intégral de Debye et pour le solide isotrope, θ_D est exprimé par [262] :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k} [6\pi^2 V^{1/2} n]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (\text{VI.13})$$

M est la masse moléculaire par unité de cellule, B_S est le module adiabatique, qui est estimé par la compressibilité statique [263] :

$$B_S = B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (\text{VI.14})$$

$f(\sigma)$ est donné par [263] :

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[\left(\frac{21+\sigma}{31-2\sigma} \right)^{\frac{3}{2}} + \left(\frac{11+\sigma}{31-\sigma} \right)^{\frac{3}{2}} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (\text{VI.15})$$

Donc la fonction de Gibbs peut être réduite au minimum et elle est donnée par :

$$\left[\frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad (\text{VI.16})$$

Par la réduction de l'équation (III.19), nous pouvons obtenir l'équation thermique de l'équation (EOS) $V(P, T)$. La capacité thermique C_V , l'entropie S et le coefficient de dilatation thermique α sont donnés par les équations suivantes [263]:

$$C_V = 3nk \left[4D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{3\theta_D/T}{e^{\theta_D/T} - 1} \right] \quad (\text{VI.17})$$

$$S = nk \left[4D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - 3\ln(1 - e^{-\theta_D/T}) \right] \quad (\text{VI.18})$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (\text{VI.19})$$

Où γ est le paramètre de Grüneisen, qui est défini par :

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta_D(V)}{d \ln V} \quad (\text{VI.20})$$

VI. 1. 3. 1. 1. Coefficient de dilatation thermique

La **Figure VI. 1** montre l'évolution du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions. L'expansion thermique est essentielle pour étudier le comportement thermodynamique et thermoélastique des solides à différentes températures. D'après la **Figure VI. 1**, on observe que l'expansion thermique α croît exponentiellement jusqu'à la température ambiante. Au-dessus de 300 K, la croissance devient lente et se rapproche progressivement d'une augmentation linéaire. La tendance à la hausse est moins prononcée à haute température. Le coefficient de dilatation thermique diminue de manière significative suite à l'augmentation de la pression à différentes températures, comme le montre la **Figure VI. 1**. À 300 K et à pression nulle, les valeurs obtenues du coefficient d'expansion thermique α pour les composés Sr_2RuO_4 et $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ sont $4,58 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ et $4,62 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, respectivement. Le supraconducteur Sr_2RuO_4 a un coefficient d'expansion thermique plus faible que l'alliage $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$. Habituellement, cela est attribué au point de fusion élevé du Sr_2RuO_4 [264].

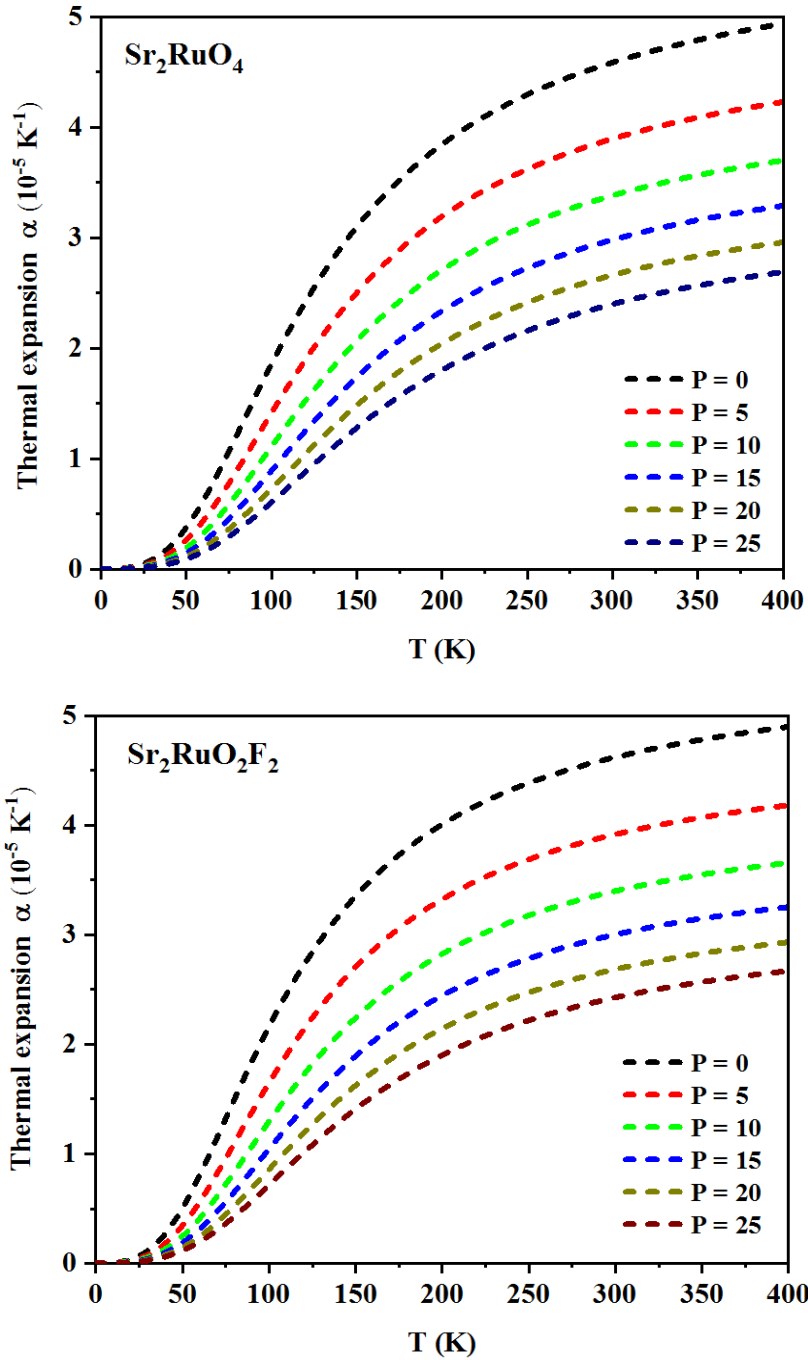


Figure VI. 1. Coefficient de dilatation thermique en fonction des températures à différentes pressions.

VI. 1. 3. 1. 2. Température de Debye

La température de Debye θ_D est une caractéristique extrêmement importante des matériaux qui peut être employée pour déterminer les propriétés thermiques des solides. Quand la température s'élève au-delà du zéro absolu, les atomes du cristal solide vibrent graduellement jusqu'à la température de Debye. θ_D représente la température à laquelle les vibrations atteignent leurs modes maximums possibles, et c'est une estimation raisonnable de la dureté des solides [263].

Figure VI. 2. montre la température de Debye en fonction de différentes températures,

respectivement pour l'alliage ternaire Sr_2RuO_4 et l'alliage quaternaire $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ à différentes pressions. À une pression particulière, la température de Debye θ_D est presque constante de 0 K à 100 K, ce qui signifie que les cristaux ont une faible anharmonicité et se dilatent légèrement dans cette gamme de température. Lorsque $T > 100$ K, θ_D décroît linéairement avec l'augmentation de la température, reflétant le changement des spectres vibrationnels des atomes avec la température. À température ambiante et à pression nulle, les valeurs de θ_D sont 494,09 K et 430,67 K pour Sr_2RuO_4 et $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$, respectivement.

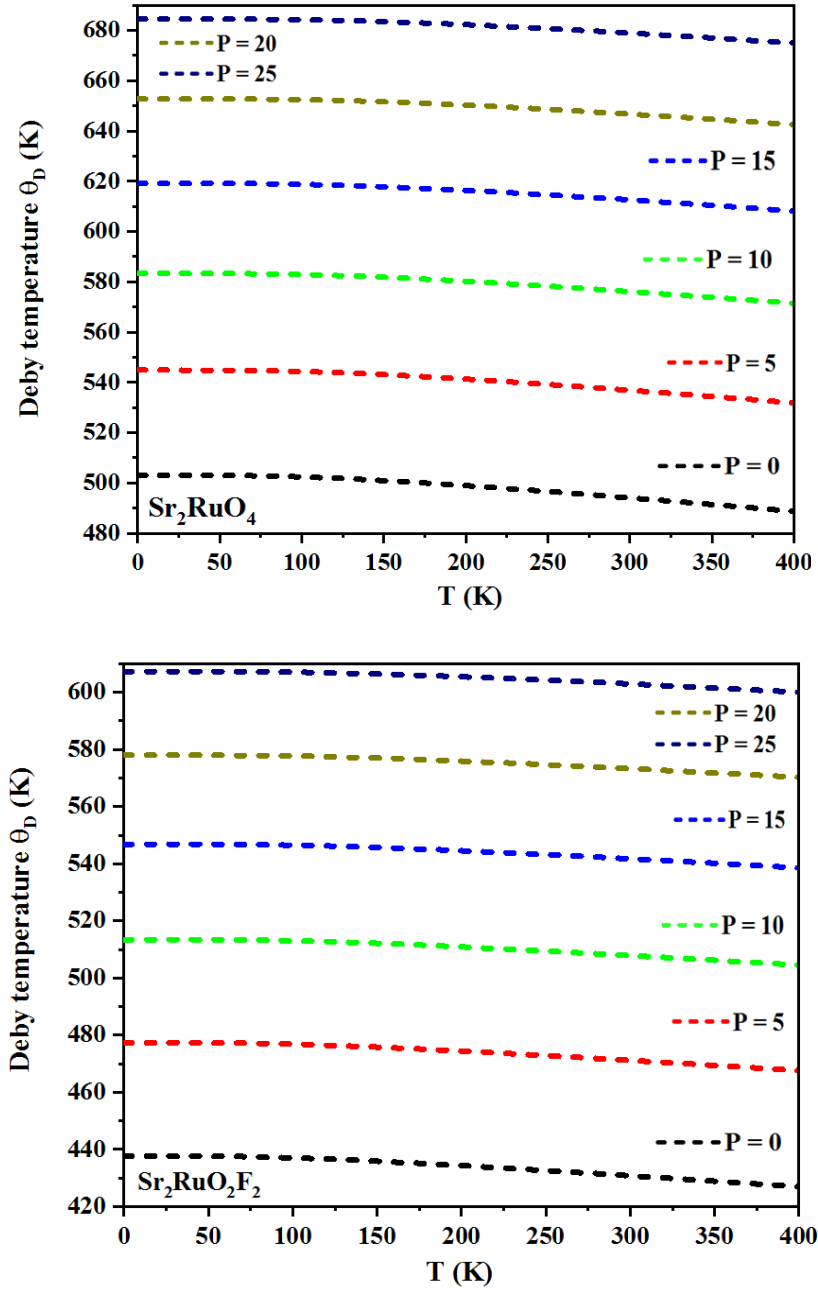
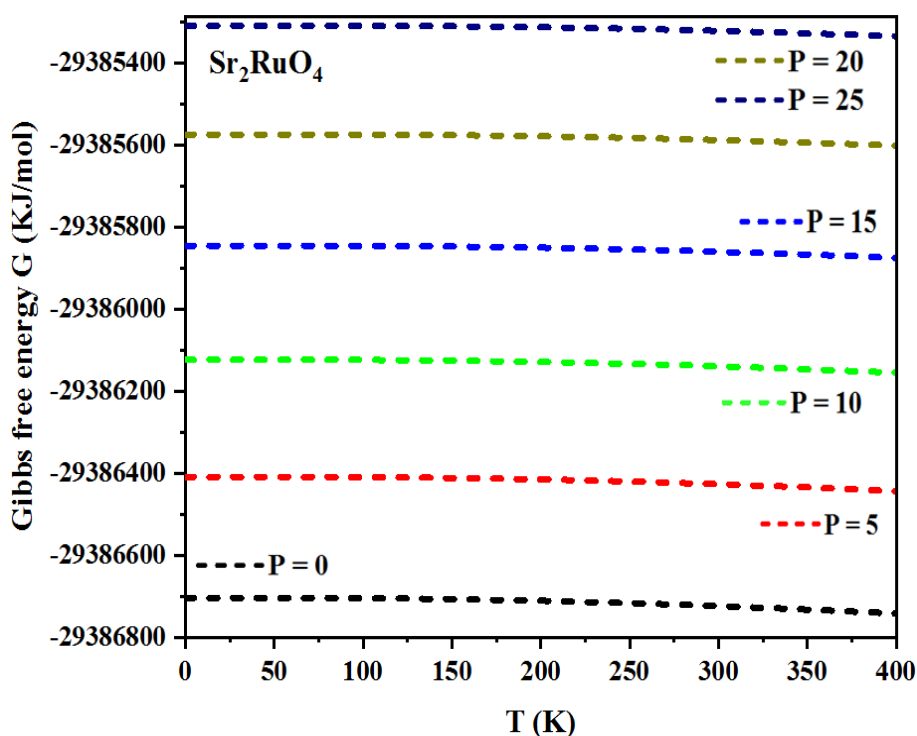


Figure VI. 2. Température de Debye en fonction de la température à différentes pressions.

VI. 1. 3. 1. 3. Énergie libre de Gibbs et le paramètre de Grüneisen

La dépendance de l'énergie libre de Gibbs (G) par rapport à la température et à la pression est illustrée à la **Figure VI. 3**. À une température fixe, les valeurs de l'énergie libre de Gibbs augmentent intensivement lorsque la pression augmente. D'autre part, G diminue légèrement avec l'augmentation de la température à une pression donnée.

Le paramètre de Grüneisen (γ) estime l'altération de la fréquence de vibration du réseau cristallin et décrit l'influence de la température ou de la pression sur le volume du réseau et les fréquences des phonons. Le paramètre de Grüneisen γ pour les deux matériaux à $P = 0$ GPa est approximativement constant lorsque $T < 50$ K, et diminue de façon monotone lorsque la température augmente jusqu'à 100 K. À une température fixe, le γ diminue considérablement avec la pression, ce qui indique que la température a un effet mineur sur le caractère de Grüneisen (**Figure VI. 4**).



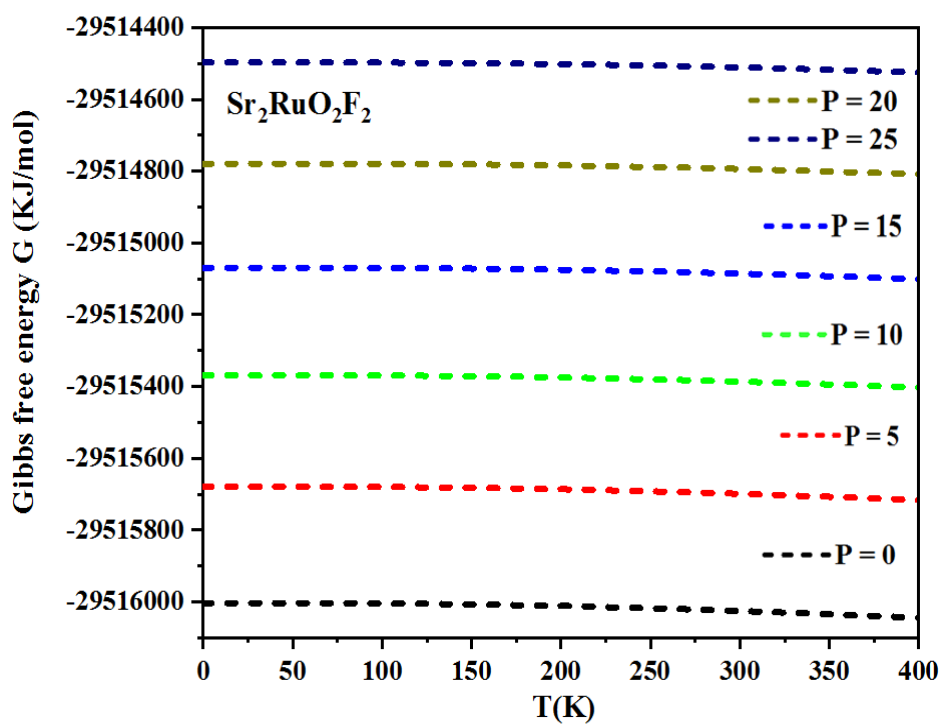
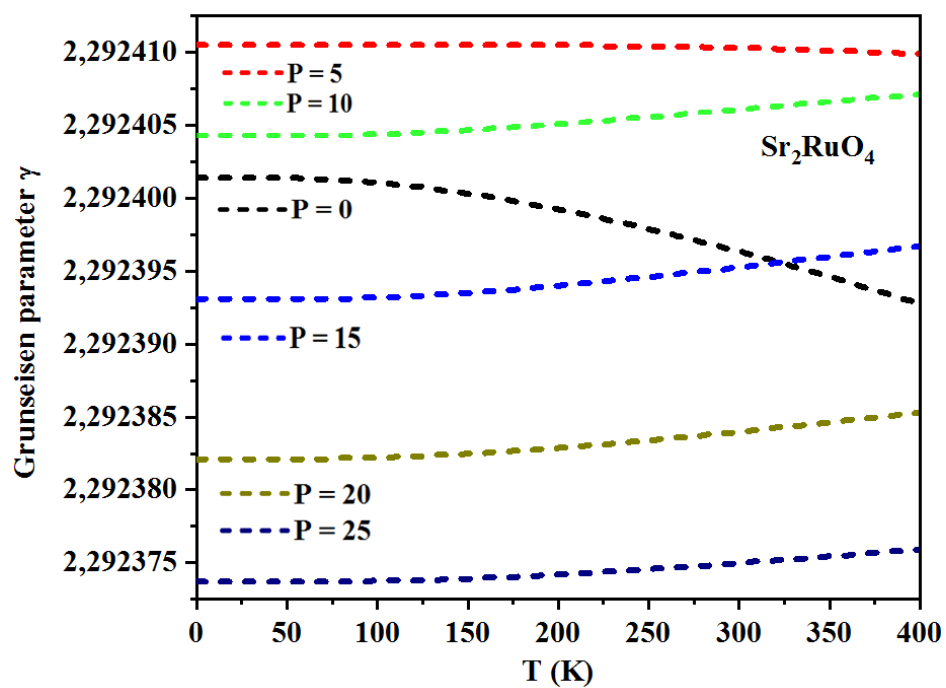


Figure VI. 3. Énergie libre de Gibbs (G) en fonction de la température à différentes pressions.



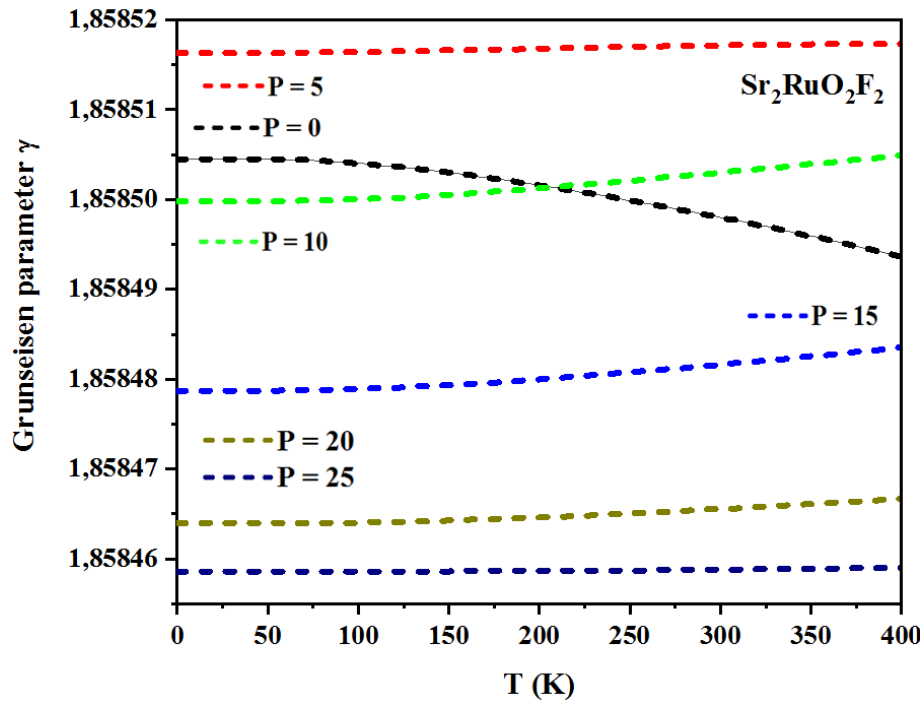


Figure VI. 4. Paramètre de Grüneisen γ en fonction de la température à différentes pressions.

VI. 1. 3. 1. 4. Capacité calorifique à volume et pression constante

D'une manière générale, la capacité thermique d'une substance est une caractéristique importante qui permet la compréhension nécessaire et l'analyse pertinente des caractéristiques vibratoires. La dépendance de la température de la capacité thermique à volume constant C_v et à pression constante C_p pour les composés Sr_2RuO_4 et $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ est représentée sur la **Figure VI. 5**. C_v et C_p obéissent toutes deux à T^3 à basse température et sautent brusquement avec la température à une pression donnée. Les capacités thermiques spécifiques présentent une dépendance robuste à la température due au modèle de Debye basé sur l'approximation anharmonique et sont faiblement sensibles à la variation de pression. À des températures plus élevées, les paramètres C_v et C_p s'approchent de la limite de Dulong-Petit [264].

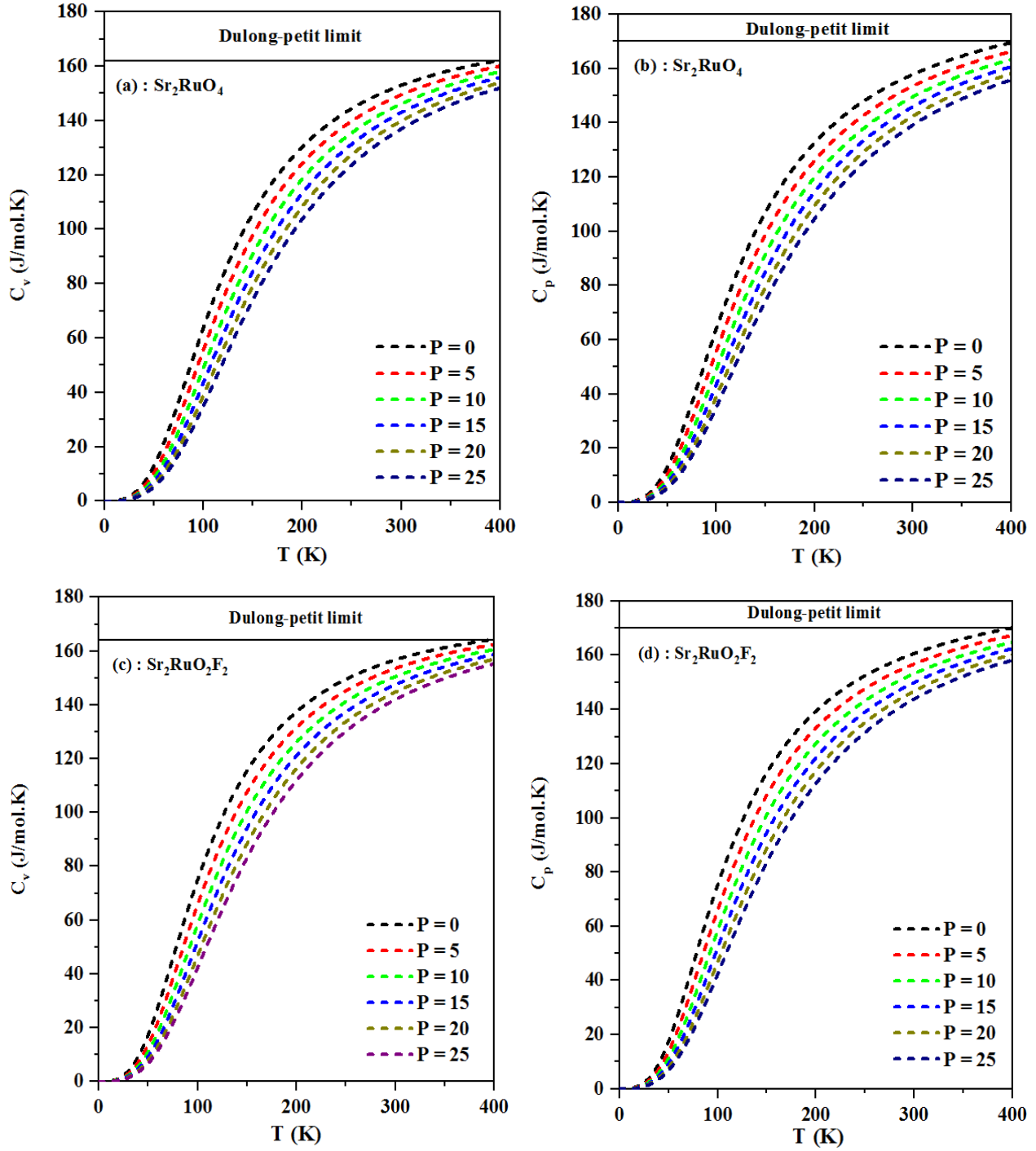


Figure VI. 5. Capacité thermique en fonction de la température à différentes pressions.

VI. 2. Effet de l'épaisseur sur le composé $\text{Sr}_2\text{RuO}_{4-x}\text{F}_x$ ($x = 2$)

Dans cette étude, nous nous efforçons de présenter une discussion théorique détaillée sur les couches minces de Sr_2RuO_4 en utilisant la méthode des ondes planes (FP - LAPW). Les propriétés électroniques et optiques sont analysées en fonction de l'épaisseur des films. L'effet de confinement quantique sur les performances des films est abordé.

VI. 2. 1. Structure des couches minces de Sr_2RuOF_2 (0 0 1)

Les films minces de Sr_2RuOF_2 sont construits en utilisant des constantes de réseau optimisées dans la direction (0 0 1) et une géométrie de dalle supercellulaire (*Slabs*) aux différentes épaisseurs. En d'autres termes, une couche est décrite par le composé Sr_2RuOF_2 tétragonal optimisé, et un vide large de 2,5 nm à travers le plan z est considéré pour éliminer les interactions entre les couches. Le **Tableau VI. 2** montre une liste d'épaisseurs pour différents nombres d'épaisseurs pour les couches minces de Sr_2RuOF_2 (0 0 1).

	Epaisseur (nm)	E_{Total} (J)	E_{Surface} (J/m ²)
1 Slab	1,32	$-1,16 \times 10^{-13}$	1,25
2 Slab	2,64	$-2,16 \times 10^{-13}$	2,49
3 Slab	3,97	$-3,17 \times 10^{-13}$	2,57

Tableau VI. 2. Epaisseurs, énergie totale et, énergie de surface pour un nombre différent de couches.

VI. 2. 2. Stabilité de la surface

Plusieurs paramètres énergétiques sont employés comme critères de stabilité pour les matières condensées. La plupart du temps, la stabilité des surfaces dans les films minces est typiquement décrite par l'énergie de surface [268,269]. De toute évidence, les surfaces ayant une énergie de surface moindre sont généralement plus stables que celles ayant une énergie plus élevée. La présente recherche étudie l'énergie de surface par le biais du niveau de théorie TB-mBJ selon l'expression suivante [268,269] :

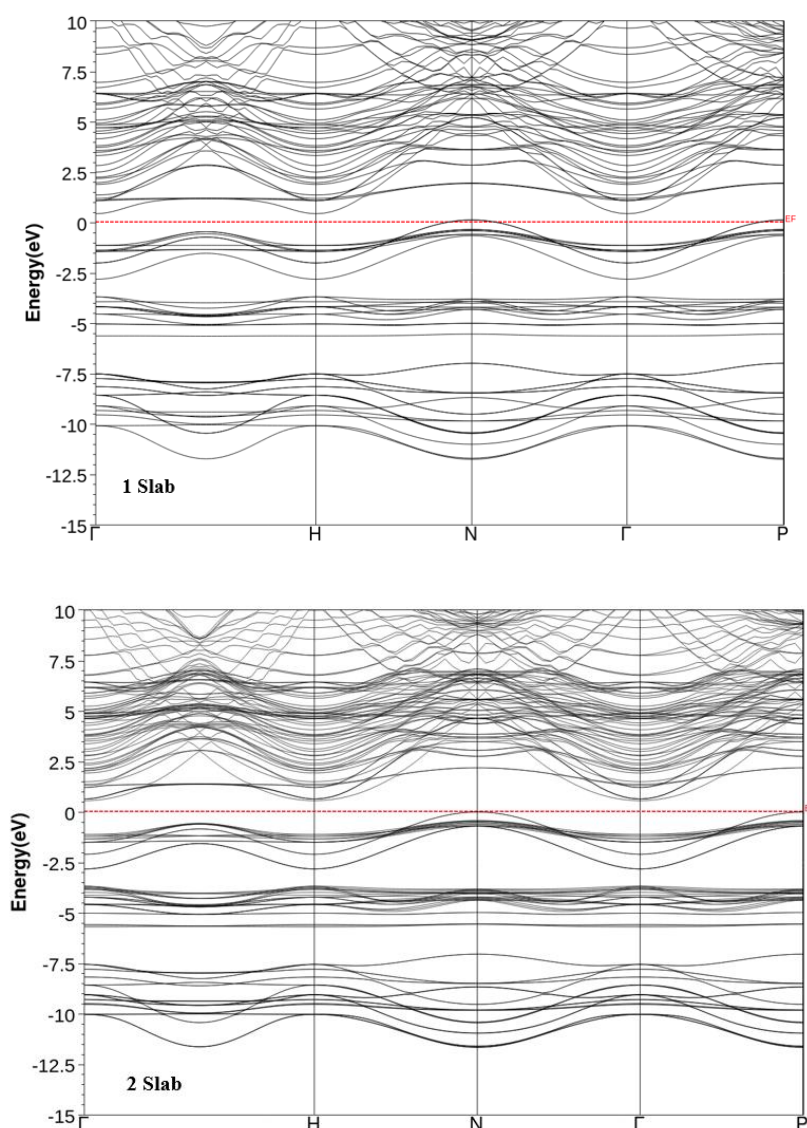
$$E_{\text{Surf}} = (E_{\text{slab}} - N_{\text{Sr}}E_{\text{Sr}} - N_{\text{Ru}}E_{\text{Ru}} - N_{\text{O}}E_{\text{O}} - N_{\text{F}}E_{\text{F}})/2A \quad (\text{VI.21})$$

E_{slab} représente l'énergie totale de Sr_2RuOF_2 (0 0 1) dérivée des calculs SCF. E_X ($X = \text{Sr}, \text{Ru}, \text{O}, \text{F}$) sont les énergies des atomes isolés simulés à partir de leurs états de référence. N_X ($X = \text{Sr}, \text{Ru}, \text{O}, \text{F}$) sont les nombres d'atomes par cellule. Les résultats des énergies de surface sont présentés dans le **Tableau VI. 2**. Il s'avère que les énergies de surface des couches minces sont positives, ce qui indique que tous les composés étudiés sont énergétiquement stables [270]. Par conséquent, les résultats découverts fournissent une prédiction réaliste qui devrait combler une lacune et contribuer à de nouvelles recherches.

VI. 2. 3. Propriétés électroniques

Pour élucider les propriétés électroniques dépendant de l'épaisseur, les structures de bandes électroniques des films $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ (0 0 1) en fonction du nombre de dalles (*slabs*) sont étudiées en utilisant le niveau de théorie TB-mBJ. Les structures de bande simulées révèlent que les

couches minces de $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ présentent une bande interdite indirecte car la bande de valence la plus haute et la bande de conduction la plus basse sont situées au point de symétrie N et H, respectivement. Les valeurs calculées des écarts énergétiques indirects des couches minces de $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ sont de 0,66 eV, 0,71 eV, et 0,97 eV pour les épaisseurs 1,32nm ; 2,64nm ; et 3,97nm, respectivement. Ainsi, l'épaisseur du film affecte fortement les caractéristiques électroniques, renforce le comportement semi-conducteur, et réduit la région interdite, comme le montre la **Fig. VI. 6**. Comme l'ont prouvé d'autres recherches, l'écart énergétique d'un semi-conducteur change lorsque la taille dimensionnelle devient plus courte dans les films, et cet effet est appelé confinement quantique [271]. De manière plus intéressante, les effets quantiques dépendant de la taille peuvent être affectés à l'amélioration des caractéristiques électroniques des divers semi-conducteurs dans le même esprit que les processus de dopage.



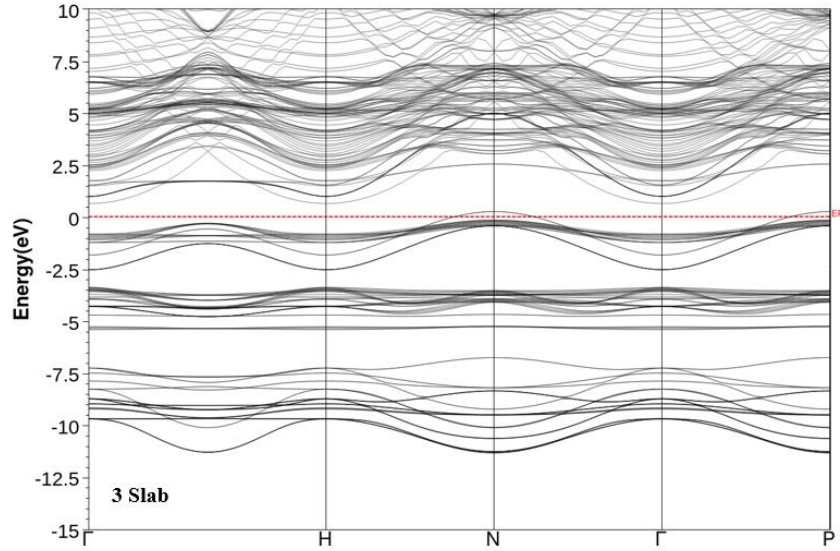


Fig. VI. 6. Structure de bande électronique des films $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$.

Le gap d'énergie indirect des couches minces de $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ est réduit d'environ 1 eV par rapport à son homologue massif. La modification électronique observée prouve le confinement quantique et les effets de taille quantique des trous et des électrons dans les films de $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$. Les électrons et les trous dans le semi-conducteur $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ à l'échelle nanométrique sont confinés. En conséquence, la différence d'énergie entre les états remplis et vides est augmentée et la bande interdite est élargie de 0,66 eV à 0,97 eV en augmentant l'épaisseur du film de 1,32 nm à 3,97 nm, respectivement.

La croissance du DOS total reflétée dans la **Fig. VI. 7**, correspond à l'augmentation du nombre d'atomes et de porteurs dans les films. Il est alors possible d'exploiter l'effet de confinement quantique pour régler les caractéristiques électroniques en fonction de l'épaisseur du film.

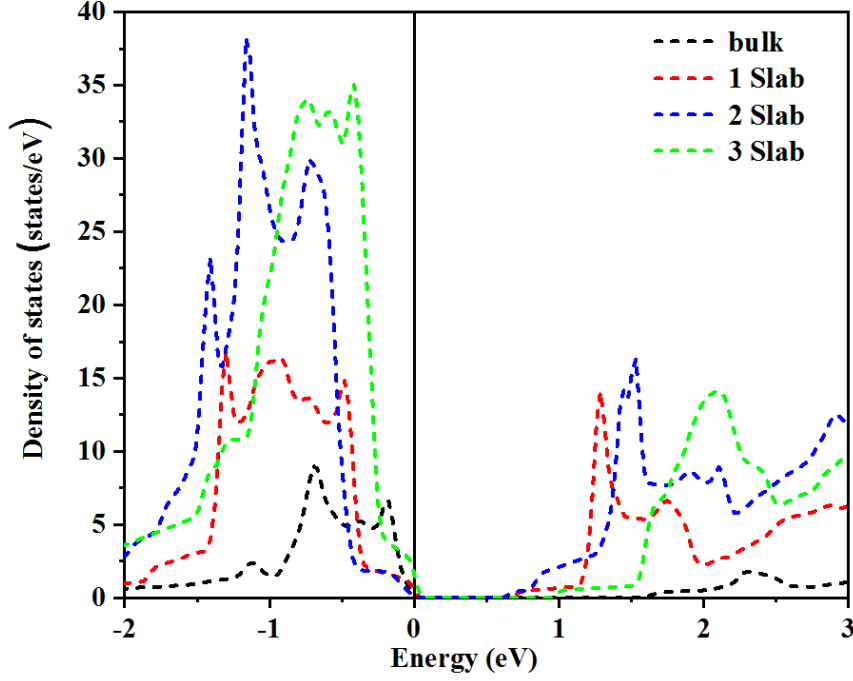


Fig. VI. 7. Densité totale d'états du de $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$.

Les bandes d'énergie dispersives autour du niveau de Fermi sont paraboliques avec de larges courbures, fournissant une faible masse effective pour les porteurs appartenant à ces bandes. Le rapport de masse effective des électrons (m_e^*/m_e) et la masse effective des trous (m_h^*/m_e) sont calculés à l'aide de la formule suivante [272] :

$$\frac{1}{m^*} = \frac{\partial^2 E(K)}{\hbar^2 \partial K^2} \quad (\text{VI.22})$$

$\hbar$ présente la constante de Planck réduite, k est le vecteur d'onde, $E(k)$ représente l'énergie électronique du vecteur d'onde. En utilisant la dérivée seconde de la partie supérieure de la bande de valence (VBM) et de la partie inférieure de la bande de conduction (CBM), les éléments diagonaux du tenseur de masse effective pour les trous et les électrons sont extraits, respectivement. Les données près de la VBM et de la CBM peuvent être ajustées avec un polynôme quadratique de $E = B_2 k^2 + B_1 k + C$, comme montré dans le chapitre précédent. Au niveau de la forme massive, les masses effectives sont de 0,29287 m_e et 0,74948 m_e pour l'électron et le trou, respectivement, comme le montre le **Tableau VI. 3**. La magnitude des valeurs déjà citées est considérablement modifiée en portant l'épaisseur du film à 3,97 nm. La masse effective de l'électron pour CBM est extrêmement faible en raison d'une forte courbure. En revanche, les masses effectives des trous sont plus élevées que celles des électrons, car le VBM présente une courbure plus faible autour du niveau de Fermi.

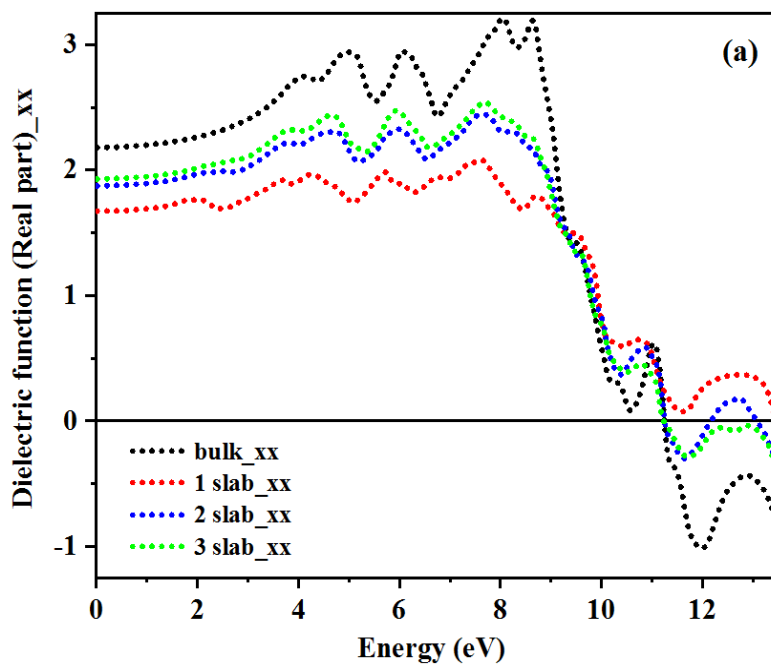
	E_{gap} (eV)	m_e^*/m_e	m_h^*/m_e
Massif	1,55	0,29	0,74
1 Slab	0,66	0,17	0,23
2 Slab	0,71	0,23	0,32
3 Slab	0,97	0,27	0,33

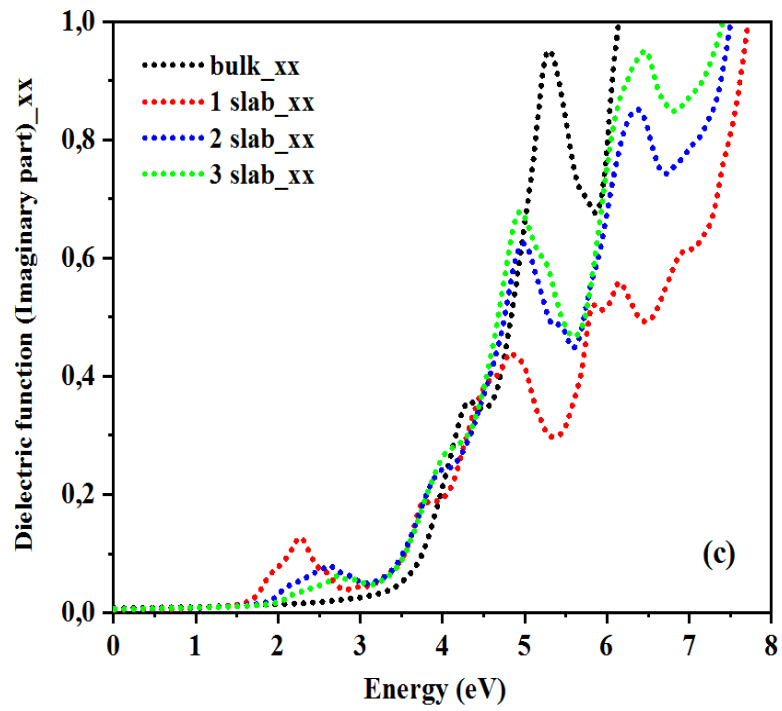
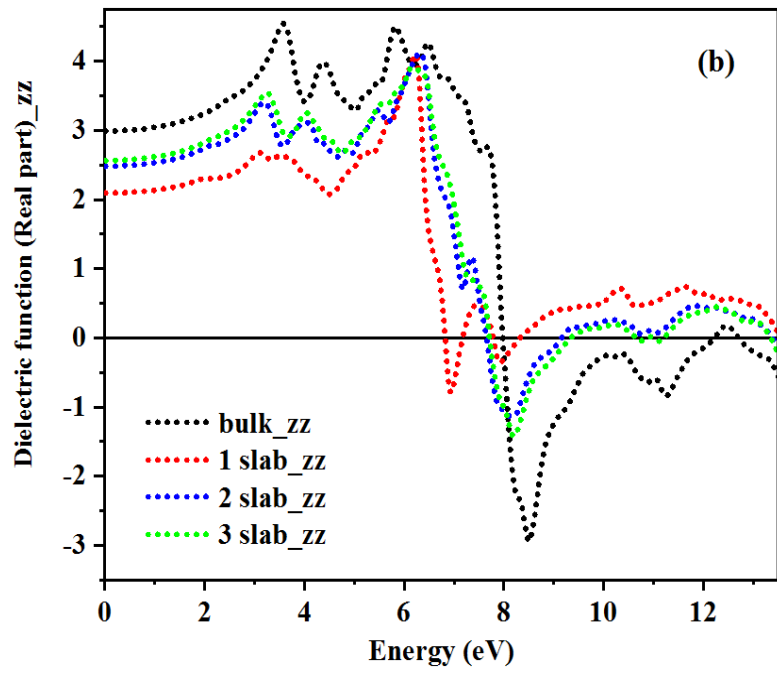
Tableau VI. 3. Bande interdite électronique, masse effective des trous et des électrons pour les films de $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ et les films massifs.

VI. 2. 4. Propriétés optiques

VI. 2. 4. 1. Fonction diélectrique

L'évaluation de la fonction diélectrique est essentielle pour décrire, de manière quantifiée, les paramètres optiques. La partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ concerne la dispersion des photons incidents par les matériaux. La partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ est étroitement liée à la structure de la bande électronique et décrit l'absorption de la lumière dans les cristaux [272]. Comme l'illustre la **Fig. VI. 8**, les spectres présentent un comportement anisotrope entre l'axe cristallographique, les composantes (xx) et (zz) (matériaux non symétriques).





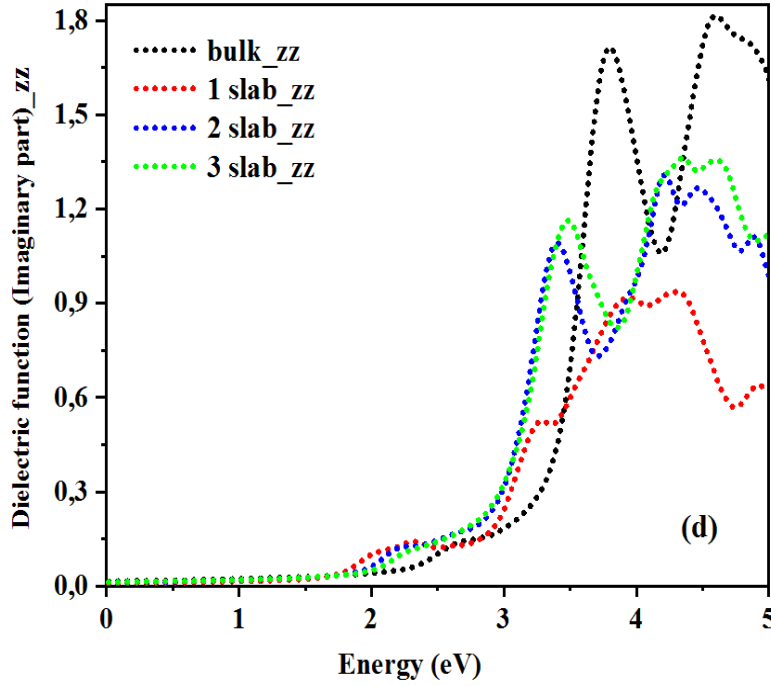


Fig. VI. 8. Spectres de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique dans les directions (xx) et (zz).

La **Fig. VI. 8 - (c) - (d)** montre la partie imaginaire de la fonction diélectrique. Les seuils d'énergie les plus bas (premiers points critiques) proviennent principalement des transitions électroniques intrinsèques des états remplis vers les états vides et correspondent typiquement à la bande interdite optique fondamentale dans les deux directions. Comme observé dans l'analyse électronique, la géométrie de la structure de bande et les bandes interdites ont changé avec l'épaisseur du film, ce qui pourrait expliquer le décalage observé dans les valeurs des points critiques.

Les pics qui apparaissent dans $\epsilon_1(\omega)$ reflètent la résonance plasmonique et la polarisation qui se produit à travers les couches minces de $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ une fois que la radiation d'énergie ou de fréquence appropriée interagit avec leurs surfaces. Les constantes diélectriques statiques à la fréquence zéro sont extraites des spectres simulés en fonction de l'épaisseur du film et notées comme $\epsilon_1(0)$. Le **Tableau VI. 4** présente les valeurs statiques de la fonction diélectrique pour différentes épaisseurs. L'effet de l'épaisseur du film fait remonter les constantes diélectriques statiques de $\epsilon_{1xx}(0) = 1,66$ à $1,32$ nm à $\epsilon_{1xx}(0) = 1,93$ lorsque l'épaisseur égale à $3,97$ nm dans la direction x, et de $\epsilon_{1zz}(0) = 2,0$ à $1,32$ nm à $\epsilon_{1zz}(0) = 2,57$ à l'épaisseur $3,97$ nm dans la direction z. En exploitant les valeurs extraites de $\epsilon_1(0)$ et de l'énergie du plasma $\hbar\omega_p$ la bande interdite optique peut être calculée en utilisant le modèle de Penn. De manière plus intéressante, la partie réelle des spectres de la fonction diélectrique illustre que $\epsilon_1(\omega)$ augmente de sa valeur statique

vers les énergies plus élevées, où les films minces de $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ possèdent une résonance plasmonique. Les pics d'intensité maximale dans les directions (xx) et (zz) sont déplacés vers la région de plus basse énergie, ce qui implique que la lumière à travers les films de $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ diffuse (ou disperse) plus que la forme massif de $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$, en raison de la plus grande longueur d'onde. Les pics de magnitude variable apparaissant à proximité des pics maximums sont aussi produits par la résonance de la mobilité des porteurs libres. $\epsilon_1(\omega)$ de $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ commence à diminuer régulièrement et devient négative approximativement à 11,25 eV lorsque l'épaisseur est supérieure à 1,32 nm dans la composante (xx). Après avoir montré quelques caractéristiques dans la direction (zz), la partie réelle de la fonction diélectrique devient négative à 7,97 eV, 6,82 eV, 7,65 eV, et 7,76 eV pour la forme massif ; 1,32 nm ; 2,64 nm et 3,97 nm, respectivement. Ainsi, la partie négative de $\epsilon_1(\omega)$ indique que les matériaux étudiés se comportent comme un composé métallique qui reflète entièrement la lumière incidente tombant sur sa surface. Par conséquent, les films minces de $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$, de manière remarquable, ont diminué la largeur de la région métallique par rapport à la forme brute dans les deux directions cristallographiques. Le comportement négatif de la partie réelle ou le comportement plasmonique est une caractéristique excitante qui rend les couches de $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ utiles pour de nombreuses applications.

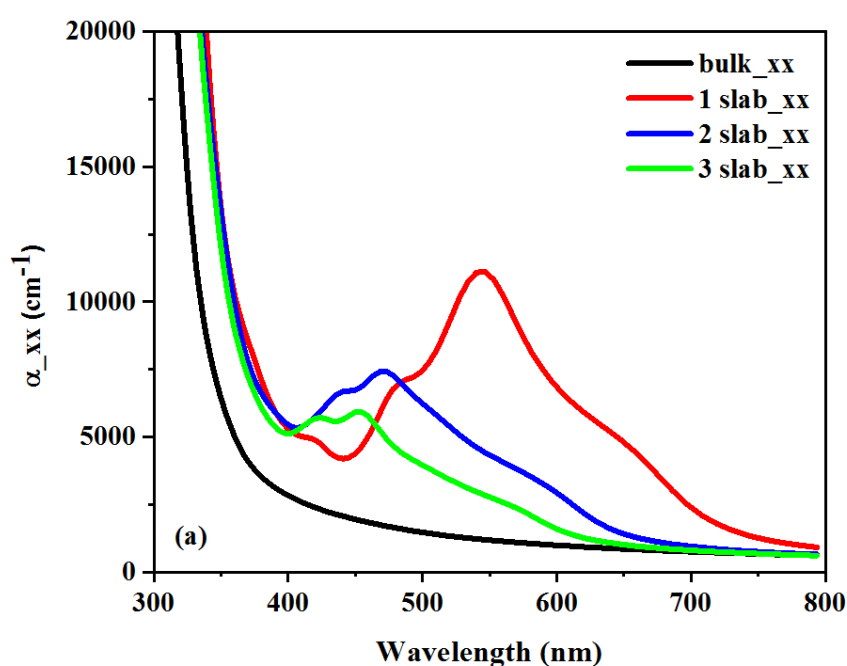
	$\epsilon(0)_{xx}$	$\epsilon(0)_{zz}$	$E_{\text{gap}}^{\text{opt}}(xx)$	$E_{\text{gap}}^{\text{opt}}(zz)$	$E_u(xx)$	$E_u(zz)$
Massif	2.18	3.00	3.31	2.49	0.25	0.29
1 Slab	1.66	2.01	1.29	2.11	0.16	0.14
2 Slab	1.86	2.47	2.27	2.26	0.21	0.20
3 Slab	1.93	2.57	2.4	2.28	0.24	0.31

Tableau VI. 4. Constantes diélectriques statiques, bande interdite optique, et énergie d'urbach de $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$

VI. 2. 4. 2. Coefficient d'absorption optique

La caractéristique physique fondamentale du semi-conducteur $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$, à l'état massif, est la capacité des électrons à passer brusquement de l'état plein à l'état vide dès que les photons ($h\nu$) sont absorbés (h : la constante de Planck et ν : la fréquence du photon considéré). L'absorption de la lumière visible dépend des bandes d'énergie qui caractérisent ce matériau. Ces bandes sont formées d'une multitude de niveaux d'énergie, correspondant aux différents états énergétiques atteignables par les électrons de la forme massive. Sous l'effet du confinement quantique et des effets de taille quantique des porteurs dans les couches de $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$, les niveaux d'énergie des

électrons deviennent discrets comme rapporté dans la littérature pertinente. En effet, le couplage de différentes orbitales atomiques génère une pluralité d'états électroniques discrets entre lesquels les électrons, avec une mobilité modérément grande, peuvent facilement transiter lorsqu'ils sont soumis à une excitation lumineuse. Apparemment, le confinement spatial des électrons et des trous dans une couche mince augmente l'énergie de transition, et la région interdite E_g (bande interdite électronique) diminue au fur et à mesure que l'épaisseur du film (nombre de tranches) se réduit. En termes généraux, la capacité d'absorption est directement liée aux bandes interdites électroniques E_g . Par conséquent, pour les applications optoélectroniques, il est crucial d'utiliser un matériau qui possède une capacité d'absorption élevée dans la fréquence de la lumière visible avec une bande interdite appropriée. Lorsque les faisceaux lumineux frappent la surface d'un semi-conducteur, une partie de son énergie est réfléchi, tandis que l'autre est entièrement transférée à sa surface. Ce transfert d'énergie à la surface est appelé absorption de la lumière visible et il est représenté en termes de coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ (**Fig. VI. 9**). Sur le graphique, on observe, indépendamment de la direction cristallographique, que l'intensité et la netteté des pics du spectre d'absorption dépendent de l'épaisseur des films. L'alliage quaternaire $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ a une capacité d'absorption intensive dans le domaine ultraviolet dépassant $2,104 \text{ cm}^{-1}$ à 250 nm et chute fortement dans les domaines visible et infrarouge. Les résultats découverts sont cohérents avec d'autres investigations théoriques rapportées précédemment. En revanche, les films minces de $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ ont révélé des valeurs de coefficient d'absorption significatives dans le domaine des longueurs d'onde visibles dans les deux directions (xx) et (zz).



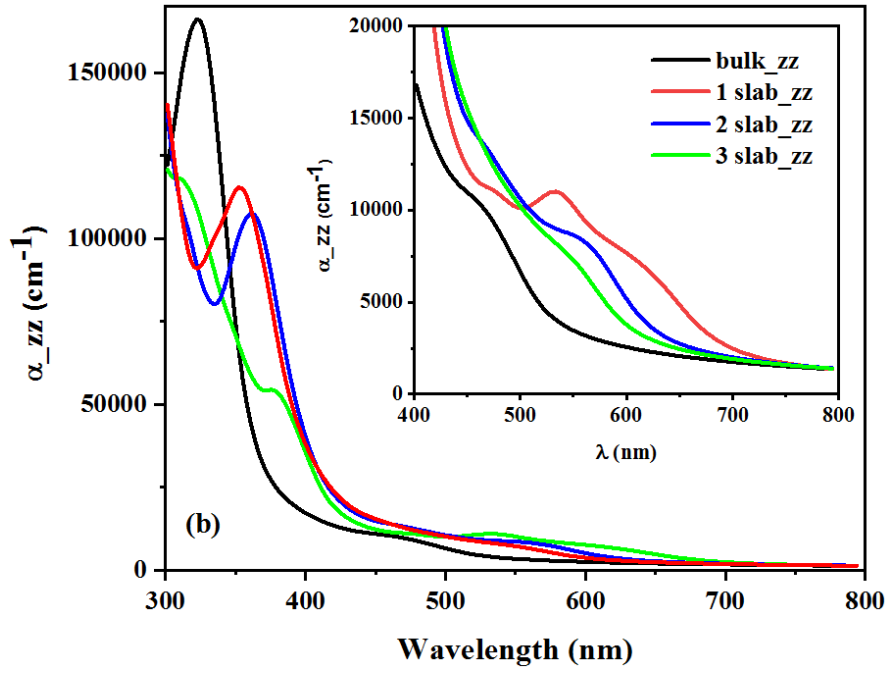
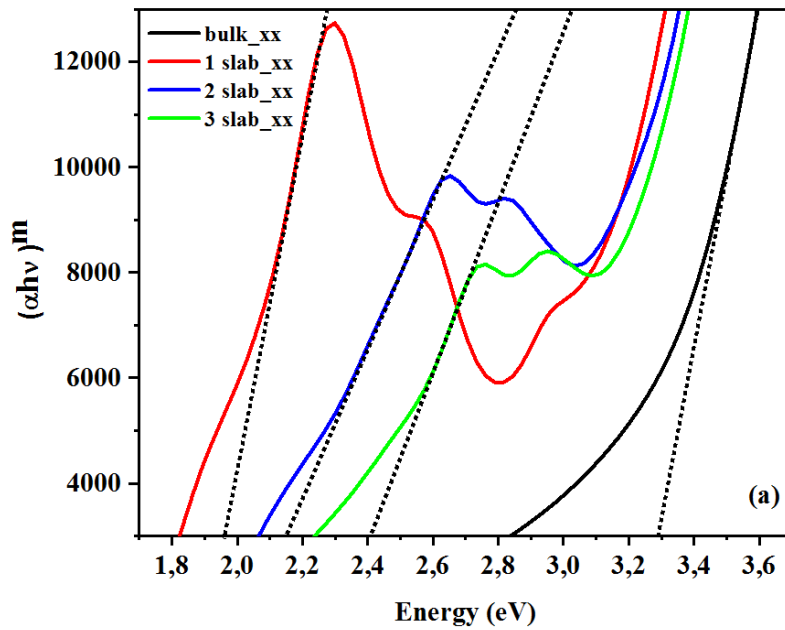


Fig. VI. 9. Coefficient d'absorption du composé $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ dans les directions (xx) et (zz).

Les augmentations observées sont dues à l'énergie des photons ($h\nu$) qui est considérablement plus élevée que la bande interdite ($h\nu > E_g$), ce qui rend les photons facilement absorbables. Il est intéressant de noter que les bords d'absorption qui se produisent à de plus grandes longueurs d'onde correspondent à la limite de la bande interdite ($h\nu = E_g$). La capacité d'absorption diminue fortement lorsque la bande interdite des films minces est supérieure à l'énergie des photons d'excitation ($h\nu < E_g$). Chaque valeur de E_g correspond à une longueur d'onde spécifique, ce qui peut expliquer le décalage des fortes baisses à des énergies plus courtes. Par conséquent, les caractéristiques optiques des couches minces de $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ dépendent de l'épaisseur du film.

VI. 2. 4. 3. Bande interdite optique et énergie d'urbach

Le coefficient d'absorption (α), l'énergie du photon incident ($h\nu$), et la bande interdite optique E_g^{opt} sont liés par la relation de Tauc $(\alpha h\nu)^m = A_0 (h\nu - E_g^{\text{opt}})$. La constante A_0 est liée à la probabilité des transitions entre les états électroniques occupés et inoccupés. L'exposant (m) désigne comme le facteur de puissance du mode de transition (qu'il soit autorisé ou interdit et qu'il soit direct ou indirect). Typiquement et comme nous avons mentionnés auparavant, les valeurs de (m) pour les transitions directes autorisées, indirectes autorisées, directes interdites et indirectes interdites sont 2 et 1/2, respectivement. Bien que le $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ dans sa forme massive et dans les couches minces présente une transition interdite indirecte, la valeur de l'exposant m est de 1/2. Les bandes interdites optiques E_g^{opt} sont obtenus en dessinant $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ et en prolongeant les lignes droites pour intercepter $(h\nu) - \text{à } (\alpha h\nu)^m = 0$, comme illustré sur la **Fig. VI. 10**. Les valeurs attendues des bandes passantes optiques dans les composantes (xx) et (zz) sont rassemblées dans le **Tableau VI. 4**. Il est observé que les bandes optiques sont progressivement réduites lorsque l'épaisseur des couches diminue à 1,32 nm.



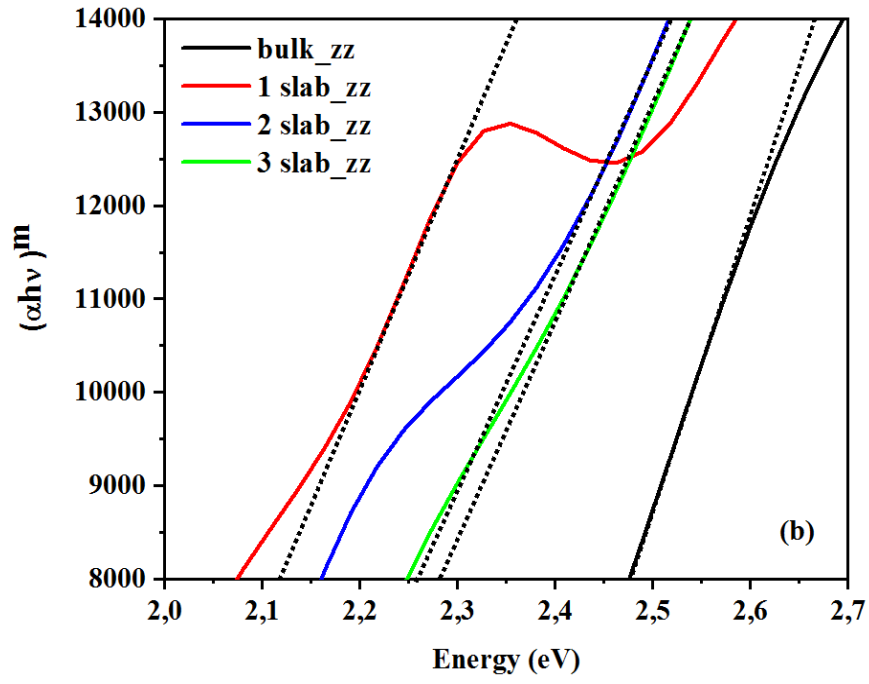
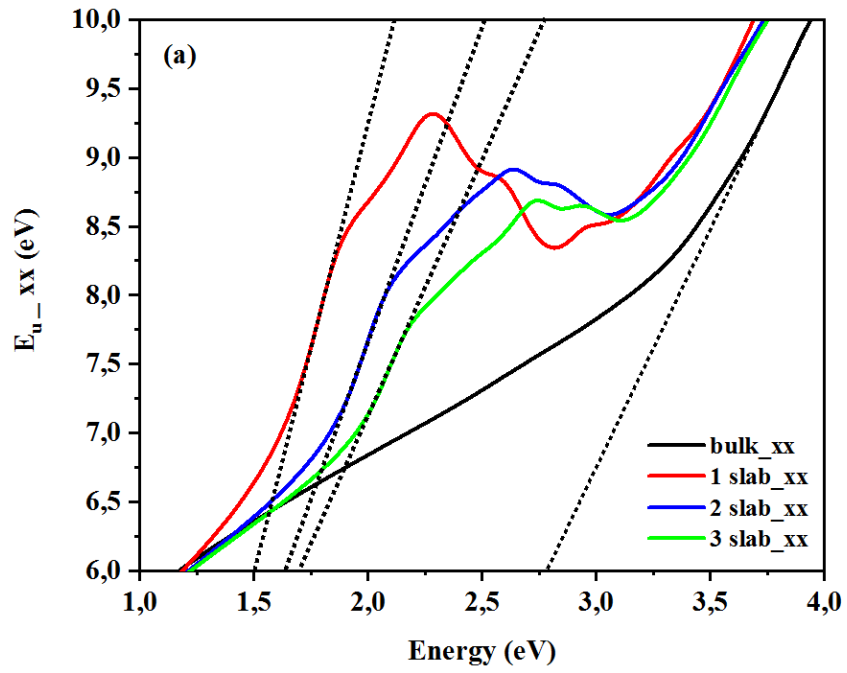


Fig. VI. 10. Bande interdite optique du composé $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ dans les directions (xx) et (zz).



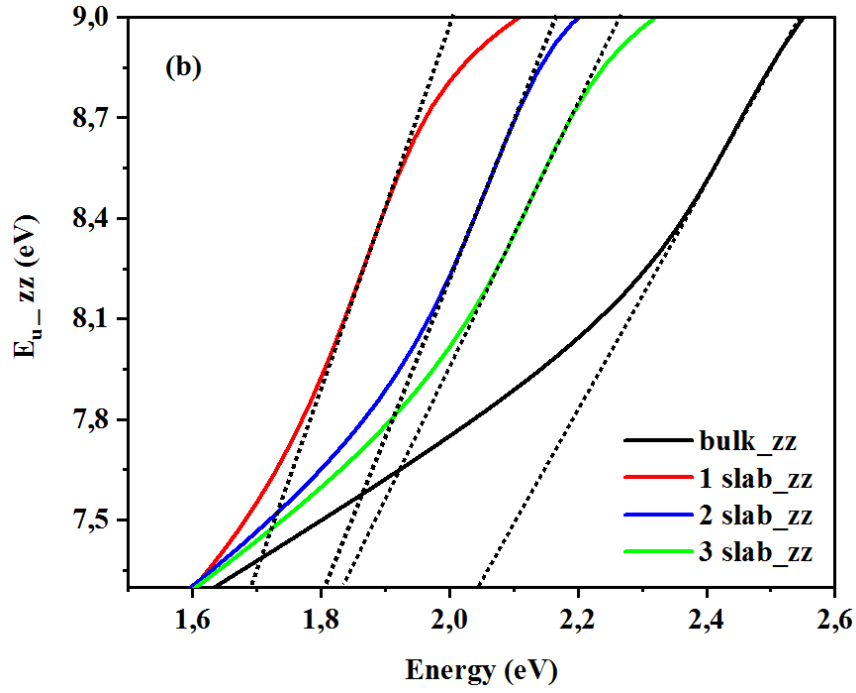


Fig. VI. 11. Énergie d'Urbach du composé $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ dans les directions (xx) et (zz).

L'énergie d'Urbach ou bord d'Urbach (E_U) reflète les types de désordre qui se produisent dans les cristaux et dépend faiblement de la température. Ces bords peuvent provenir de désordres thermiques, polaires, chimiques, structuraux, de défauts, etc., est généralement prédite à partir de la région du bord d'absorption ou des états d'énergie les plus faibles. L'énergie d'Urbach (E_U) et le coefficient d'absorption (α) sont reliés par une formule empirique $\alpha = \alpha_0 e^{\left(\frac{h\nu}{E_U}\right)}$. En supposant le logarithme de l'équation ci-dessus, on obtient une équation linéaire $\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + \frac{h\nu}{E_U}$. Par conséquent, les énergies d'Urbach sont obtenues graphiquement à partir de l'inverse de la pente de la ligne droite du dessin de $\ln(\alpha)$ en fonction de l'énergie photonique incidente $h\nu$ (**Fig. VI. 11**). Les valeurs extraites sont présentées dans le **Tableau VI. 4**. Les valeurs de l'énergie (E_U) augmentent avec l'épaisseur des couches. L'augmentation du nombre de dalles accroît le désordre et les états de défaut dans la texture des couches minces, ce qui entraîne une augmentation de l'énergie d'Urbach dans les deux directions (xx) et (zz).

VI. 3. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons employés les calculs de premiers principes basés sur la DFT pour étudier les propriétés élastiques et thermodynamiques de Sr_2RuO_4 et $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$. Il apparait que les constantes élastiques des composés étudiés satisfont tous les critères de stabilité mécanique, indiquant, également, leur stabilité structurelle. Les structures de bande simulées montrent que les couches minces de $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ présentent une bande interdite indirecte, et que l'épaisseur des couches affecte fortement les caractéristiques électroniques. Les propriétés optiques, y compris la fonction diélectrique complexe, le coefficient d'absorption, les bandes interdites optiques et les paramètres d'Urbach, sont étudiées pour évaluer le comportement optique des couches minces de $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$. Les résultats démontrent que la capacité d'absorption est très sensible à l'épaisseur du film dans les deux directions (xx) et (zz). En conséquence, la gamme d'activité est étendue dans la région visible.

Conclusion générale et perspectives

Dans la présente thèse, nous avons effectué une série de calcul de premier principe basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2k, avec l'approximation du gradient généralisée GGA-PBE, l'approximation de la densité locale LSDA, le potentiel d'échange-corrélation TB-mBJ et la fonction hybride PBE0 de Yukawa screened pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, thermoélectriques, élastiques, thermodynamique et optiques de la pérovskite simple BaTiO₃ et des pérovskites en couches Sr₂TiO₄ et Sr₂RuO₄. Les résultats obtenus sont résumés comme-suit :

- Nous avons étudié la stabilité, la structure électronique, les propriétés optiques et thermoélectriques de Te-dopé BaTiO₃ par un calcul de premier principe basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et la théorie du transport de Boltzmann. Notre étude est réalisée en appliquant le potentiel LDA + TB-mBJ. Nous avons d'abord examiné la stabilité et la faisabilité de la synthèse de chaque structure dopée en calculant l'énergie de formation. Il apparaît que l'incorporation de Te dans BaTiO₃ réduit efficacement la bande interdite électronique et le niveau de réduction de la bande interdite peut être contrôlé en variant la quantité de dopant ($E_g = 2,752$ eV pour le BTO pur et $E_g = 0,500$ eV pour Te-dopé BTO : 8,3 %). Par conséquent, la capacité d'absorption est améliorée dans la lumière visible (380 ~ 790 nm). Nos résultats indiquent que toutes les structures dopées sont significativement absorbantes et productives avec une absorption optique qui dépasse 10^5 cm⁻¹ dans le domaine visible ($\lambda \sim 500$ nm). En outre, BaTiO₃ a révélé une constante diélectrique plus petite à la fréquence zéro ($\epsilon_1(0) = 3,98$) par rapport à Te- dopé BTO : 8,3 % ($\epsilon_1(0) = 5,55$), tandis que la bande interdite optique est réduite de 3,692 eV à 1,619 eV en augmentant la concentration de Te. Ensuite, nous avons prédit la conductivité optique, le paramètre d'Urbach et les propriétés de transport en fonction de la température. Il s'avère que la conductivité électrique est considérablement améliorée avec l'augmentation de la concentration. Te concentration. D'autres propriétés thermoélectriques telles que le coefficient Seebeck et la figure de mérite sont également étudiées et discutées. Nos résultats théoriques peuvent être utiles pour les applications thermoélectriques et les dispositifs photoélectriques.

- Dans cette recherche, nous avons étudié l'effet de différentes concentrations d'éléments du groupe d'oxygène sur les propriétés structurales, électroniques et optiques du composé de Ruddlesden-Popper Sr_2TiO_4 en utilisant des calculs de théorie fonctionnelle de la densité l'approche LSDA + TB-mBJ. Les résultats montrent que les bandes interdites sont significativement réduites en augmentant la concentration de chalcogènes, et la capacité d'absorption est améliorée dans la lumière visible (380~790 nm). Par conséquent, les alliages quaternaires $\text{Sr}_2\text{TiO}_4\text{Y}_{4-x}$ (Y = S, Se, Te) peuvent être des matériaux prometteurs dans des applications optoélectroniques.
- Nous avons mis en évidence les effets de la substitution du fluor et de la déformation uniaxiale sur les propriétés structurales, électroniques et optiques du supraconducteur Sr_2RuO_4 à l'aide de calculs de premier principe. La simulation de la structure de bande indique un état fondamental métallique pour le Sr_2RuO_4 tandis que l'introduction du fluor ouvre la bande interdite du matériau susmentionné. Les résultats ont révélé que le $\text{Sr}_2\text{RuO}_4\text{F}_{4-x}$ ($x = 2$) est un semi-conducteur indirect avec une bande interdite de 1,519 eV. Les propriétés électroniques de $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ peuvent être ajustées en appliquant une contrainte externe de compression et de traction et la capacité d'absorption est également améliorée sous pression. Les résultats obtenus pourraient être utiles pour les applications de dispositifs photoélectriques à lumière visible. Pour les mêmes composés, nous avons étudié les caractéristiques électroniques et thermoélectriques (mobilités des porteurs, taux de diffusion, etc.) en combinant des approches computationnelles avec des résultats expérimentaux rapportés dans la littérature pertinente. L'investigation électronique a indiqué toujours un caractère métallique de Sr_2RuO_4 ($E_g = 0$ eV) en utilisant YS-PBE0, et que l'incorporation de fluor ouvre la bande interdite. Les résultats prouvent que le $\text{Sr}_2\text{RuO}_4\text{F}_{4-x}$ ($x = 2$) est un semi-conducteur indirect ($E_g = 1.55$ eV). La stabilité relative des composés et la faisabilité de la synthèse sont fermement prouvées, dans cette étude, par des fréquences de phonons positives et des énergies de cohésion négatives. De plus, nous avons simulé, soigneusement, les mobilités des électrons et des trous dans le $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ sans et avec déformation à l'aide la fonction hybride PBE0 de Yukawa (YS-PBE0). Les mobilités des porteurs sont très sensibles à la déformation et peuvent être augmentées ou atténuées sous pression ou sous étirement uniaxial. Les masses effectives des trous légers et lourds sont plus grandes que celles des électrons, et présentent un comportement opposé à celui des mobilités des porteurs. Sous une déformation modérée et quel que soit le type de processus, le $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ maintient un comportement conducteur de type n.

- Nous avons présentés par la suite une étude sur des propriétés élastiques et thermodynamiques de l'alliage $\text{Sr}_2\text{RuO}_4\text{F}_{4-x}$ ($x = 2$). La méthode d'approximation de Voigt-Reuss-Hill est aussi appliquée pour analyser les constantes élastiques, le coefficient de Poisson, le module global, le module de cisaillement et le module d'Young à pression et température nulles en utilisant le logiciel Elastic 1.0. Les phases $\text{Sr}_2\text{RuO}_4\text{F}_{4-x}$ ($x = 0, 2$) sont mécaniquement stables car les constantes élastiques satisfont la condition de stabilité mécanique de Born.
- Finalement, nous avons prédit les couches minces et l'effet de l'épaisseur sur $\text{Sr}_2\text{RuO}_4\text{F}_{4-x}$ ($x = 2$) dans la direction (0 0 1) en utilisant un vide large de 2,5 nm à travers le plan z pour éliminer les interactions inter-couches. Les coefficients d'absorption ont montrés, que les films $\text{Sr}_2\text{RuO}_4\text{F}_2$ peuvent être des matériaux prometteurs dans les applications avancées de l'optoélectronique.

Au niveau des perspectives de notre étude, elles seront tributaires des méthodes de calculs choisis et dépendront aussi des orientations. A ce propos, il pourrait être intéressant d'utiliser la dynamique moléculaire pour simuler les propriétés physiques dans les conditions ambiantes de pression et de température, dont l'objectif est prouvé que le nouveau 9 est un candidat potentiel dans les applications optoélectroniques (Cellules solaires, photocatalyse, stockage d'énergie etc.).

Références

- [1] Francis Lévy, " physique et technologie des semi-conducteurs ", édition première, 1995, lausanne.
- [2] Jean Pierre Mercier, Wilfried Kurz, Gérald Zambelli, " Introduction à la science des matériaux ", troisième édition ,1999.
- [3] Steven S. Zumdahl, " Chimie générale " ,1999.
- [4] Frederic P Miller, Agnes F Vandome, John Mc Brewster, "Semiconducteurs ", VDM Publishing House Ltd., 2010.
- [5] Michel Sauzade, " Introduction à l'électronique analogique «, Paris sud, 1995.
- [6] Roland Lévy, Jean-Michel Jonathan, " L'optique non linéaire et ses matériaux ", EDP sciences ,2000.
- [7] Peter William Atkins, " Éléments de chimie physique »,1998.
- [8] Douglas C. Giancoli , " Physique générale: Ondes, optique et physique moderne ", New Jersey, éditions de la Chenelière , Inc. (Montréal), 1989.
- [9] Lakhdar GACEM, "cristallogenèse et caractérisations du diphosphate $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pur et dopé et de la solution solide de type pérovskite $\text{Na}(1-x)\text{Ba}_x\text{Nb}(1-x)\text{Ti}_x\text{O}_3$ ", thèse de doctorat, Faculté des Sciences de Biskra, 2010.
- [10] libero zuppiroli, " Traité de la lumière ", 2009.
- [11] François A. Reuse, " Électrodynamique et optique quantiques ",2007.
- [12] Louis Marchildon, " Mécanique quantique ", Bruxelles, 2000.
- [13] Richard Taillet , " Optique physique: Propagation de la lumière ",université de Bruxelles, 2006.
- [14] Jean-Louis Coutaz, " Optoélectronique térahertz ", EDP Sciences, 2008.
- [15] Maurice Gerl, Jean-Paul Issi, " Traité des matériaux: Physique des matériaux », Lausanne, 1997.
- [16] Laurent Sartre, " Physique des ondes PC-PSI ", Bréal, 2004.
- [17] Fabrice Goubin, " Relation entre fonction diélectrique et propriétés optiques ",2003.
- [18] Jean-Claude Peuzin, Damien Gignoux, " Physique des diélectriques: avec problèmes et exercices corrigés ", EDP Sciences, 2009.
- [19] Jules Jamin, Edmond Marie Léopold Bouty, " Cours de physique de l'École polytechnique: Instruments de mesure. Hydrostatique. Physique moléculaire ", New York, 1891.
- [20] Jean-Francis Marucco, " Chimie des solides ", EDP Sciences, 2004.
- [21] Jean Pierre Mercier,Wilfried Kurz,Gérald Zambelli, " Introduction à la science des matériaux ",1999.
- [22] Jean-Luc Bonardet,Gérard Papin, " L'indispensable en état solide ",édition Julien Barret, 2004.
- [23] H. Mathieu, " Physique des Semiconducteurs et des Composants Electroniques ", 4Ed, Masson, 1998.
- [24] André Moliton, " Electronique Et Optoelectronique Organiques ", collection télécom springer, 2011.
- [25] Romain Maciejko, " Optoélectronique », école Polytechnique de Montréal, 2002.
- [26] Abdallah Lyoussi, " Détection de rayonnements et instrumentation nucléaire ", EDP Sciences, 2010.
- [27] Daniel Blanc, " Détecteurs de particules ",1959.
- [28] Pierre-André, Paratte et Philippe Robert, " Traité d'électricité, systèmes de mesures ", 1996.
- [29] Yacouba Diawara, "Détecteurs photovoltaïques au silicium amorphe hydrogéné" 1990

- [30] Gilles Willett, " De la communication à la télécommunication ",1989.
- [31] Laurent Berthelot, " Réalisation et caractérisation de composants luminescents à base de semi-conducteurs organiques: Diodes à hétérojonction " ,1999 .
- [32] Ronald Brown, " Les lasers : instruments de la technique moderne ",1969.
- [33] Fabien Bretenaker, Nicolas Treps , " Le laser : 50 ans de découvertes " , 2010.
- [34] DIETRICH, K. et VAUTHERIN, D. Sur l'équivalence entre des types particuliers des équations de Navier-Stokes et de Schrödinger non linéaire. Journal de Physique, 1985, vol. 46, no 3, p. 313-316.
- [35] FERRIERE, Guillaume. Equation de schrödinger non-linéaire avec non-linéarité logarithmique. 2021. Thèse de doctorat. Université Montpellier.
- [36] DOSS, Halim. Sur une résolution stochastique de l'équation de Schrödinger à coefficients analytiques. Communications in mathematical physics, 1980, vol. 73, no 3, p. 247-264.
- [37] DECARPIGNY, Jean-Noël et LANNOO, M. Étude des transferts de charge dans les composés III-V et II-VI par une méthode de liaisons fortes. Journal de Physique, 1973, vol. 34, no 7, p. 651-659.
- [38] VEYSSIÈRE, P. et RABIER, J. Dislocations dans les oxydes métalliques. Le Journal de Physique Colloques, 1978, vol. 39, no C2, p. C2-86-C2-97.
- [39] DORADO, Boris. Etude des propriétés de transport atomique dans le dioxyde d'uranium par le calcul de structure électronique: influence des fortes corrélations. 2010. Thèse de doctorat. Aix-Marseille 2.
- [40] CHOUIAH, Mr A. Etude Ab-initio des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites. 2019. Thèse de doctorat. Université de Mostaganem.
- [41] DJELLOUT, Hacene. Sur l'unicité de l'opérateur de Schrödinger unidimensionnel.
- [42] COMBES, Jean-Michel, DUCLOS, Pierre, et SEILER, Ruedi. The born-oppenheimer approximation. In : Rigorous atomic and molecular physics. Springer, Boston, MA, 1981. p. 185-213.
- [43] FISCHER, Charlotte Froese. Multi-Configuration Hartree–Fock Correlation Study of 1 s 2 s 1 S. Canadian Journal of Physics, 1973, vol. 51, no 11, p. 1238-1243.
- [44] LANGHOFF, P. W., KARPLUS, M., et HURST, R. P. Approximations to Hartree—Fock Perturbation Theory. The Journal of Chemical Physics, 1966, vol. 44, no 2, p. 505-514.
- [45] FAIZA, Hasni. Etude ab-initio des propriétés Structurales et électroniques des Nitrure de Tantale (TaN). 2016. Thèse de doctorat. Université Mohamed Boudiaf, M'sila.
- [46] L.H.Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23(1927)542.
- [47] E. Fermi, Z. Phys. 48 (1928)73.
- [48] W. Kohn, Reviews of Modern Physics, Vol. 71, No. 5 (1999) 1253.
- [49] F. Bloch, Z. Phys. 59 (1929)208.
- [50] GUTLÉ, Claudine. Espaces orbitaux et théorie de la fonctionnelle de la densité: éléments pour le développement d'une approche de la chimie quantique basée sur le théorème de Hohenberg et Kohn ainsi que sur l'équation de Schrödinger, et qui conduit à des résultats exacts en suivant une systématique gouvernée par l'espace orbitalaire. 2003. Thèse de doctorat. Paris 7.
- [51] KOHN, Walter et SHAM, Lu Jeu. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical review, 1965, vol. 140, no 4A, p. A1133.
- [52] HODGES, C. H. Quantum corrections to the Thomas–Fermi approximation—the Kirzhnits method. Canadian Journal of Physics, 1973, vol. 51, no 13, p. 1428-1437.
- [53] AHMED, AKRICHE. Contribution de l'approximation LDA+ U au calcul des propriétés physiques des Heusler Co₂MnX (X= Ge, Sn et Si) par la méthode FP-LMTO. 2011. Thèse de doctorat. Université Mohamed Boudiaf des sciences et de la technologie.
- [54] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).

- [55] U. Van Barth and L. Hedin, J. Phys. C 5, 1629 (1972).
- [56] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, Can. J. Phys. 58 (1980) 1200.
- [57] J.P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23 (1981) 5048.
- [58] D.M. Ceperley and B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 566.
- [59] J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett. 55, 1665 (1985).
- [60] Rémi Arras, Structure électronique au voisinage des défauts de la magnétite et des interfaces Fe₃O₄/MgO(001), thèse doctorat, université de Toulouse(2010).
- [61] W. Zhigang and R. E. Cohen. Phys. Rev. B 73, 235116 (2006).
- [62] Y. Wang and J. P. Perdew, Phys. Rev. B. 45, p 13298 (1992).
- [63] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, p 3865 (1996).
- [64] P. M. Marcus, Int. J. Quant. Chem. Symp. 1, 567(1967).
- [65] N. Elyashar and D.D. Koelling, Phys. Rev. B. 13, 5362 (1976).
- [66] F. Tran, P. Blaha and K. Schwarz, J. Phys. Condens. Matter 19, 196208 (2007).
- [67] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, 226401 (2009).
- [68] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006).
- [69] S. Mamoun. “Étude Ab initio des propriétés électroniques et optiques du niobate de lithium (LiNbO₃) stoechiométrique“. Thèse Doctorat, Université de Lorraine – Energie Mécanique et Matériaux (EMMA), Metz-France. (2013).
- [70] J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria and R. L. Martin, J. Chem. Phys. 123, 174101 (2005).
- [71] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. C. Gerber and J. G. Angyan, J. Chem. Phys. 124, 154709 (2006).
- [72] M. Shishkin, M. Marsman, and G. Kresse, Phys. Rev. Lett. Vol. 99, 246403, (2007).
- [73] W. C. Aulbur, M. Städele and A. Görling, Phys. Rev. B 62, 7121 (2000). [48] S. V. Faleev, M. V. Schilfgaard and T. Kotani, phys. Rev. Lett. 93, 126406 (2004).
- [74] A. D. Becke and M. R. Rouseel, Phys. Rev. A39, 3761 (1989).
- [75] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B 43, 1993 (1991).
- [76] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Needs, J. Phys. Condens. Matter 4, 7451 (1992)
- [77] O. H. Nielsen and R. M. Martin, Phys. Rev. Lett 50, 697 (1983).
- [78] O.K. Andersen , Phys. Rev. B12, 3060-3083 (1975).
- [79] J. C. Phillips, Phys. Rev. 112, 685 (1958).
- [80] P. Blaha, K. Schwarz, G. K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, “An Augmented Plan Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties”, (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität at Wien, Austria). ISBN 3-9501031-1-2 (2001).
- [81] W. C. Topp and J. J. Hopfield, Phys. Rev. B7, 1295 (1974).
- [82] J. C. Phillips, Phys. Rev. 112, 685 (1958) .
- [83] T. Starkloff and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B 16, 5212 (1977).
- [84] D. D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F5, 2041 (1975).
- [85] O.K. Andersen , Phys. Rev. B12, 3060-3083 (1975).
- [86] D. D. Koelling et G. O. Arbman, "Use of Energy Derivative of the Radial Solution in an Augmented Plane Wave Method: Application to Copper", J. Phys. F (Metal Phys.) 5 : 2041, 1975
- [87] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42 (1990) 8858.
- [88] L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, Phys. Rev. B 33 (1986) 823 .
- [89] P. Blaha, K. Schwarz, G. K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, “An Augmented Plan Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties”, (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität at Wien, Austria). ISBN 3-9501031-1-2 (2001).
- [90] Schwarz, K., C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Charge distribution and electric-field gradients in YBa₂Cu₃O_{7-x}. Physical Review B, 1990. 42(4): p. 2051-2061.
- [91] Winkler, B., P. Blaha, and K. Schwarz, Ab-initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite. American Mineralogist, 1996. 81: p. 545-549.

- [92] Kohler, B., et al., Frustrated H-Induced Instability of Mo(110). *Physical Review Letters*, 1995. 74(8): p. 1387-1390.
- [93] Wang, X.G., et al., The Hematite (Fe₂O₃) (0001) Surface: Evidence for Domains of Distinct Chemistry. *Physical Review Letters*, 1998. 81(5): p. 1038-1041.
- [94] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, *Am. Mineralogist* 81, 545 (1996).
- [95] BOUAICHA, Faiza. Effet du dopage sur les propriétés cristallographiques et physiques de céramiques supraconductrices Bi_{1-x}Pb_x0.4Sr₂CaCu₂O_{8+y}. d.
- [69] AISSAT, Fares. Synthèse, caractérisation et activité catalytique des matériaux de structure pérovskite. 2019. Thèse de doctorat.
- [97] GUILLOU, François. Différents matériaux à effet magnétocalorique: Aspects fondamentaux et applicatifs. 2011. Thèse de doctorat. Université de Caen.
- [98] ZHU, Junjiang, ZHAO, Zhen, XIAO, Dehai, et al. CO Oxidation, NO Decomposition, and NO_x CO Reduction over Perovskite-like Oxides La₂CuO₄ and La_{2-x}Sr_xCuO₄: An MS-TPD Study. *Industrial & engineering chemistry research*, 2005, vol. 44, no 12, p. 4227-4233.
- [99] ALEKSANDROV, K. S. The sequences of structural phase transitions in perovskites. *Ferroelectrics*, 1976, vol. 14, no 1, p. 801-805.
- [100] LADAVOS, Athanasios et POMONIS, Philippos. Methane combustion on perovskites. *Perovskites and related mixed oxides: concepts and applications*, 2015.
- [101] GEGUZINA, G. A. The complex oxides with octahedral structures: Existence areas and phase transitions. *Journal of Advanced Dielectrics*, 2020, vol. 10, no 01n02, p. 2060013.
- [102] HIPPLER, K., SITTA, S., VOGT, P., et al. Structure of Na₃OCl. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 1990, vol. 46, no 5, p. 736-738.
- [103] ABDELKADER, BOUDALI. Etude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des pérovskites cubiques LaAlO₃ et XTiO₃ (X= Ca, Sr, Pb). 2011. Thèse de doctorat. Thèse de doctorat, Université d'Oran.
- [104] Pechard, C.R. *Acad. Sci. Paris* 116, 1513 (1893).
- [105] W.S. Clabaugh, E.M. Swiggard, R. Gilchrist, Preparation of barium titanyl oxalate tetrahydrate for conversion to barium titanate of high purity, *J. Res. Natl. Bur. Stds.* 56, 289-91 (1956).
- [106] K. Kudaka, K. Izumi, K. Sasaki, Preparation of stoichiometric barium titanyl oxalate tetrahydrate, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 61, 1236 (1982).
- [107] H. Yamamura, A. Watanabe, S. Shirasaki, Y. Moriyoshi, M. Tanada, Preparation of barium titanate by oxalate method in ethanol solution, *Ceram. Int.* 11, 17-22 (1985).
- [108] S. Kim, M. Lee, T. Noh, C. Lee, Preparation of barium titanate by homogeneous precipitation, *J. Mater. Science* 31, 3643-45 (1996).
- [109] W.S. Jung, J. Park, Y. Park, D.H. Yoon, Effects of impurities on the properties of BaTiO₃ synthesized from barium titanyl oxalate, *Ceram. Int.* 36, 1997-2002 (2010).
- [110] Z. Valdez-Nava, S. Guillemet-Fritsch, C. Tenailleau, T. Lebey, B. Durand, J.Y. Chane-Ching, Colossal dielectric permittivity of BaTiO₃-based nanocrystalline ceramics sintered by spark plasma sintering, *J. Electroceram.* 22, 238-44 (2009).
- [111] A. Ianculescu, S. Guillemet-Fritsch, B. Durand, A. Brăileanu, M. Crișan, D. Berger, BaTiO₃ nanopowders and nanocrystalline ceramics: I. Nanopowders, new developments in advanced functional ceramics, 89-117 (2007).
- [112] L. Simon-Seveyrat, A. Hajjaji, Y. Emziane, B. Guiffard, D. Guyomar, Re-investigation of synthesis of BaTiO₃ by conventional solid-state reaction and oxalate coprecipitation route for piezoelectric applications, *Ceram. Int.* 33, 35-40 (2007).
- [113] Y.B. Kholam, A.S. Deshpande, H.S. Potdar, S.B. Deshpande, S.K. Date, A.J. Patil, A self-sustaining acid-base reaction in semi-aqueous media for synthesis of barium titanyl oxalate leading to BaTiO₃ powders, *Mater. Lett.* 55, 175-81 (2002).

- [114] W.S. Jung, B.K. Min, J. Park, D.H. Yoon, Formation mechanism of barium titanate by thermal decomposition of barium titanyl oxalate, *Ceram. Int.* 37, 669-72 (2011).
- [115] V.N. Shut, S.V. Kostomarov, Properties of barium titanate powders in relation to the heat treatment of the barium titanyl oxalate precursor, *Inorg. Mater.* 48, 613-18 (2012).
- [116] S. Wada, S. Kondo, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, Preparation of highly dispersed barium titanate nanoparticles from barium titanyl oxalate nanoparticles and their dielectric properties, *Jap. J. Appl. Phys.* 47, 7612-16 (2008).
- [117] F.J. Gotor, L.A. Perez-Maqueda, J.M. Criado, Synthesis of BaTiO₃ by applying the sample controlled reaction temperature (SCRT) method to the thermal decomposition of barium titanyl oxalate, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23, 505-13 (2003).
- [118] L. Wang, L. Liu, D. Xue, H. Kang, C. Liu, Wet routes of high purity BaTiO₃ nanopowders, *J. Alloys Compd.* 440, 78-83 (2007).
- [119] W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, J. Hao, Structure and electrical properties of BaTiO₃ prepared by sol-gel process, *J. Alloys Compd.* 482, 137-40 (2009).
- [200] R. Kaviani, A. Saidi, Sol-gel derived BaTiO₃ nanopowders, *J. Alloys Compd.* 468, 528-32 (2009).
- [121] B. Cui, P. Yu, X. Wang, Preparation and characterization of BaTiO₃ powders and ceramics by sol-gel process using hexanoic and hexanedioic acid as surfactant, *Micro. Eng.* 86, 352-56 (2009).
- [122] W.K. Kuo, B. Lo, Y.C. Ling, Steric stabilization of sol-gel prepared BaTiO₃ precursors with nonylphenoxypolyethoxyethanol, *Mater. Chem. Phys.* 60, 132-36 (1999).
- [123] X. Wei, G. Xu, Z. Ren, Y. Wang, G. Shen, G. Han, Size-controlled synthesis of BaTiO₃ nanocrystals via a hydrothermal route, *Mater. Lett.* 62, 3666-69 (2008).
- [124] X.H. Zhu, J.M. Zhu, S.H. Zhou, Z.G. Liu, N.B. Ming, D. Hesse, Microstructural characterization of BaTiO₃ ceramic nanoparticles synthesized by the hydrothermal technique, *Diffus. Defect. Data B* 106, 41-6 (2005).
- [125] T.V. Anuradha, S. Ranganathan, Combustion synthesis of nanostructured barium titanate, *Scripta Materialia* 44, 2237-41 (2001).
- [126] P. Pinceloup, C. Courtois, J. Vicens, A. Leriche, B. Thierry, Evidence of a dissolution-precipitation mechanism in hydrothermal synthesis of barium titanate powders, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19, 973-77 (1999).
- [127] W.S. Cho, E. Hamada, Synthesis of ultrafine BaTiO₃ particles from polymeric precursor: their structure and surface property, *J. Alloys Compd.* 266, 118-22 (1998).
- [128] P. Duran, F. Capel, J. Tartaj, D. Gutierrez, C. Moure, Heating-rate effect on the BaTiO₃ formation by thermal decomposition of metal citrate polymeric precursors, *Solid State Ionics* 141-142, 529-39 (2001).
- [129] V. Vinodhini, P. Singh, M. Balasubramanian, Synthesis of barium titanate nanopowder using polymeric precursor method, *Ceram. Int.* 32, 99-103 (2006).
- [130] BERBACHE SAFA, Charif Rania. Synthèse et caractérisation d'un matériau de structure K₂NiF₄.
- [131] ISSAOUI, Fatma. Etude des propriétés magnétiques des matériaux à bases des métaux de transition sous forme de poudre (A_{1-x}BO₃) et monocristaux 2012. Thèse de doctorat. Grenoble.
- [132] ISSAOUI, Fatma. Etude des propriétés magnétiques des matériaux à bases des métaux de transition sous forme de poudre (A_{1-x}BO₃) et monocristaux. 2012. Thèse de doctorat. Grenoble.
- [133] PAGNIER, Thierry, ROSMAN, Noël, GALVEN, C., et al. Phase transition in the Ruddlesden-Popper layered perovskite Li₂SrTa₂O₇. *Journal of Solid State Chemistry*, 2009, vol. 182, no 2, p. 317-326.

- [134] FERAIN, Isabelle, COLINGE, Cynthia A., et COLINGE, Jean-Pierre. Multigate transistors as the future of classical metal–oxide–semiconductor field-effect transistors. *Nature*, 2011, vol. 479, no 7373, p. 310-316.
- [135] AMORESI, Rafael Aparecido Ciola. Gás de elétron bidimensional (2DEG) na interface SrTiO₃/LaAlO₃. 2018.
- [136] MAZET, Lucie. Epitaxie par jets moléculaires de l'oxyde BaTiO₃ sur Si et Si 1-x Ge_x: étude de la croissance, des propriétés structurales ou physico-chimiques et de la ferroélectricité-applications à des dispositifs à effet de champ. 2016. Thèse de doctorat. Ecole Centrale de Lyon.
- [137] DOUINE, Bruno. Etude des pertes dans les supraconducteurs à haute température critique. 2001. Thèse de doctorat. Université Henri Poincaré-Nancy 1.
- [138] LAVERDIÈRE, Jonathan. Compétition entre les phases ferromagnétique métallique et ordre de charges à l'interface de manganites à magnetoresistance colossale. Library and Archives Canada= Bibliothèque et Archives Canada, Ottawa, 2013.
- [139] STAMBOULI, A. Boudghene et TRAVERSA, Enrico. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. *Renewable and sustainable energy reviews*, 2002, vol. 6, no 5, p. 433-455.
- [140] CHAUVIÈRE, Ludivine. Magnétisme et supraconductivité dans les pnictures de fer étudiés par diffusion Raman. 2011. Thèse de doctorat. Université Paris-Diderot-Paris VII.
- [141] YAHIA, Hamdi Ben. Synthèses, études structurales et propriétés magnétiques dans des phosphates et des vanadates de formulation AIA'IIBVO₄ (A: alcalin, Ag, Cu; A': Cd, Cu, Mn, Mg; B: P, V). 2006. Thèse de doctorat. Université Sciences et Technologies-Bordeaux I.
- [142] MARTINS, Cyril. Couplage Spin-Orbite et Interaction de Coulomb dans l'Iridate de Strontium Sr₂ IrO₄. 2010. Thèse de doctorat.
- [143] ROSSI, Matteo. La diffusion inélastique résonante de rayons X sur systèmes corrélés induit par l'interaction spin-orbite: applications scientifiques et développements instrumentaux. 2017. Thèse de doctorat. Université Grenoble Alpes (ComUE).
- [144] SENN, Mark S., BOMBARDI, Alessandro, MURRAY, Claire A., et al. Negative thermal expansion in hybrid improper ferroelectric Ruddlesden-Popper perovskites by symmetry trapping. *Physical review letters*, 2015, vol. 114, no 3, p. 035701.
- [145] F. Lichtenberg. *Progress in Solid State Chemistry*, 30 :103–131, 2002.
- [146] R.J. Bouchard and J.L. Gillson. *Materials Research Bulletin*, 7 :873–878, 1972.
- [147] P. B. Allen, H. Berger, O. Chauvet, L. Forro, T. Jarlborg, A. Junod, B. Revaz, and G. Santi. *Phys. Rev. B*, 53.
- [148] S. A. Grigera, R. S. Perry, A. J. Schofield, M. Chiao, S. R. Julian, G. G. Lonzarich, S. I. Ikeda, Y. Maeno, A. J. Millis, and A. P. Mackenzie. *Science*, 294 :329–332, 2001.
- [149] J. a. N. Bruin, H. Sakai, R. S. Perry, and A. P. Mackenzie. *Science*, 339 :804–807, 2013.
- [150] Satoru Nakatsuji, Shin-ichi Ikeda, and Yoshiteru Maeno. *JPSJ*, 66 :1868–1871, 1997.
- [151] J. P. Carlo, T. Goko, I. M. Gat-Malureanu, P. L. Russo, A. T. Savici, A. A. Aczel, G. J. MacDougall, J. A. Rodriguez, T. J. Williams, G. M. Luke, C. R. Wiebe, Y. Yoshida, S. Nakatsuji, Y. Maeno, T. Taniguchi, and Y. J. Uemura. *Nat Mater*, 11 :323–328, 2012.
- [152] Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz, and F. Lichtenberg. *Nature*, 372 :532–534, 1994.
- [153] C. Bergemann, A. P. Mackenzie, S. R. Julian, D. Forsythe, and E. Ohmichi. 52 :639–725, 2003.
- [154] Z.Q. Mao, Y. Maenoab, and H. Fukazawa. *Materials Research Bulletin*, 35(11) :1813–1824, 2000.
- [155] F. Lichtenberg, A. Catana, J. Mannhart, and D. G. Schlom. *Appl. Phys. Lett.*, 60 :1138–1140, 1992.

- [156] Yoshiteru Maeno, Koji Yoshida, Hiroaki Hashimoto, Shuji Nishizaki, Shin-ichi Ikeda, Minoru Nohara, Toshizo Fujita, Andrew P. Mackenzie, Nigel E. Hussey, J. Georg Bednorz, and Frank Lichtenberg. *JPSJ*, 66 :1405–1408, 1997.
- [157] Tamio Oguchi. *Phys. Rev. B*, 51 :1385–1388, 1995.
- [158] A. P. Mackenzie, S. R. Julian, A. J. Diver, G. J. McMullan, M. P. Ray, G. G. Lonzarich, Y. Maeno, S. Nishizaki, and T. Fujita. *Phys. Rev. Lett.*, 76 :3786–3789, 1996.
- [159] Andrew P. Mackenzie, Shin-ichi Ikeda, Yoshiteru Maeno, Toshizo Fujita, Stephen R. Julian, and Gilbert G. Lonzarich. *JPSJ*, 67 :385–388, 1998.
- [160] Andrew Peter Mackenzie and Yoshiteru Maeno. *Rev. Mod. Phys.*, 75 :657–712, 2003.
- [161] Yoshiyuki Yoshida, Atsushi Mukai, Rikio Settai, Yoshichika Onuki, and Humihiko Takei. *JPSJ*, 67 :2551–2552, 1998.
- [162] E. Ohmichi, H. Adachi, Y. Mori, Y. Maeno, T. Ishiguro, and T. Oguchi. *Phys. Rev. B*, 59 :7263–7265, 1999.
- [163] C. Bergemann, J.S. Brooks, L. Balicas, A.P. Mackenzie, S.R. Julian, Z.Q. Mao, and Y. Maeno. *Physica B : Condensed Matter*, 294–295 :371–374, 2001.
- [164] D. H. Lu, M. Schmidt, T. R. Cummins, S. Schuppler, F. Lichtenberg, and J. G. Bednorz. *Phys. Rev. Lett.*, 76 :4845–4848, 1996.
- [165] A. V. Puchkov, Z.-X. Shen, T. Kimura, and Y. Tokura. *Phys. Rev. B*, 58:R13322–R13325, 1998.
- [166] A. Damascelli, D. H. Lu, K. M. Shen, N. P. Armitage, F. Ronning, D. L. Feng, C. Kim, Z.-X. Shen, T. Kimura, Y. Tokura, Z. Q. Mao, and Y. Maeno. *Phys. Rev. Lett.*, 85 :5194–5197, 2000.
- [167] A. P. Mackenzie, N. E. Hussey, A. J. Diver, S. R. Julian, Y. Maeno, S. Nishizaki, and T. Fujita. *Phys. Rev. B*, 54 :7425–7429, 1996.
- [168] Y. Sidis, M. Braden, P. Bourges, B. Hennion, S. NishiZaki, Y. Maeno, and Y. Mori. *Phys. Rev. Lett.*, 83 :3320–3323, 1999.
- [169] F. Servant, S. Raymond, B. Fak, P. Lejay, and J. Flouquet. *Solid State Communications*, 116 :489–493, 2000.
- [170] F. Servant, B. Fak, S. Raymond, J. P. Brison, P. Lejay, and J. Flouquet. *Phys. Rev. B*, 65 :184511, 2002.
- [171] I. I. Mazin and D. J. Singh. *Phys. Rev. Lett.*, 82 :4324–4327, 1999.
- [172] V. Adinolfi et al., The Electrical and Optical Properties of Organometal Halide Perovskites Relevant to Optoelectronic Performance
- [173] P.BLAHA, K.SCHWARZ, and P.SORANTIN, *Computer Physics Communications* 59 (1990) 399-415.
- [174] Georg K.H. Madsen, David J. Singh, *Computer Physics Communications* 175 (2006) 67–71.
- [175] Tran, F., Blaha, P., *Phys. Rev. Lett.* 226401, 102 (2009).
- [176] J. J. Wang, F. Y. Meng, X. Q. Ma, M. X. Xu, and L. Q. Chen, Lattice, elastic, polarization, and electrostrictive properties of BaTiO₃ from first-principles, *journal of applied physics* 108, 034107.
- [177] Minseok Choi, Fumiyasu Oba, and Isao Tanaka. Electronic and structural properties of the oxygen vacancy in BaTiO₃. *Appl. Phys. Lett.* 98, 172901 (2011); doi: 10.1063/1.3583460.
- [178] J.N. Yun, Z.Y. Zhang, J.F. Yan, W. Zhao, First-principles study of Sc-doping effect on the stability, electronic structure and photocatalytic properties of Sr₂TiO₄, *Thin Solid Films* 542 (2013) 276–280.
- [179] J C Li, C Zhang, R Z Zhang, C L Wang, J L Zhang, M L Zhao and L M Mei. Electronic structure and thermoelectric properties of Fe-doped BaTiO₃ and SrTiO₃. 10.1109/ICT.2007.4569451.

- [180] Zhen Hua Zeng, Federico Calle-Vallejo, Mogens B. Mogensen and Jan Rossmeisl. Generalized trends in the formation energies of perovskite oxides. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15, 7526.
- [181] Antoine A. Emery and Chris Wolverton. High-throughput DFT calculations of formation energy, stability and oxygen vacancy formation energy of ABO₃ perovskites. 4:170153/DOI: 10.1038/sdata.2017.153.
- [182] Amine Slassi, Ab initio study of a cubic perovskite: Structural, electronic, optical and electrical properties of native, lanthanum- and antimony-doped barium tin oxide. *Materials Science in Semiconductor Processing* 32 (2015) 100–106.
- [183] Zhen Hua Zeng, Federico Calle-Vallejo, Mogens B. Mogensen and Jan Rossmeisl. Generalized trends in the formation energies of perovskite oxides. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15, 7526.
- [184] sandra fuentes, francisco céspedes, pamela muñoz, emigdio Chávez and luis padilla-campos. Synthesis and structural characterization of nanocrystalline BaTiO₃ at various calcination temperatures. *J. Chil. Chem. Soc.*, 58, No 4 (2013).
- [185] R. Khenata et al., First-principle calculations of structural, electronic and optical properties of BaTiO₃ and BaZrO₃ under hydrostatic pressure, *Solid State Communications* 136 (2005) 120–125.
- [186] M.a.m iswan, M.m.anas & G.gopir. Determining the Type of Bond between Diatomic Cluster of Platinum and Hydrogen: Quantum Mechanical Approach. *Sains Malaysiana* 47(5) (2018): 999–1003.
- [187] Ibaraki-ken, Japan, on the pauling electronegativity scales—II. *Polyhedron* Vol. 3, No. 1, pp. 8SwJS9.
- [188] A.G. El Hachimi, M.L. Ould NE, A. El Yousfi, A. Benyoussef, A. El Kenz. Enhancing optical absorption in visible light of ZnO co-doped with europium and promethium by first-principles study through modified Becke and Johnson potential scheme. *Journal of Rare Earths* 37 (2019) 416e421.
- [189] M. Houmad, H. Zaari, A. Benyoussef, A. El Kenz, H. Ez-Zahraouy, Optical conductivity enhancement and band gap opening with silicon doped graphene. *CARBON* 94 (2015) 1021–1027.
- [189] H. Absike, H. Labrim, B. Hartiti, K. Douhou, H. Ez-Zahraouy, Ab initio calculations on electronic, optical, and thermoelectric properties of (Si, Pb) (co)-doped ZnS for solar cell device applications, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 132 (2019) 10–17.
- [190] Meng-Qiu Cai, Zhen Yin, and Ming-Sheng Zhang, First-principles study of optical properties of barium titanate. *Appl. Phys. Lett.* 83, 2805 (2003); doi: 10.1063/1.1616631.
- [191] H. Absike, M. Hajji, H. Labrim, A. Abbassi, H. Ez-Zahraouy. Electronic, electrical and optical properties of Ag doped CuO through modified Becke-Johnson exchange potential. *Superlattices and Microstructures* (2018), doi: 10.1016/j.spmi.2017.12.038.
- [192] f. n. c. anyaegbunam, c. augustine. a study of optical band gap and associated urbach energy tail of chemically deposited metal oxides binary thin films. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, Vol. 13, No. 3, July - September 2018, p. 847 – 856.
- [193] T. Supasai , S. Dangtip, P. Learngarunsri, N. Boonyopakorn , A. Wisitsoraat, Satreerat K. Hodak. Influence of temperature annealing on optical properties of SrTiO₃/BaTiO₃ multilayered films on indium tin oxide. *Applied Surface Science* 256 (2010) 4462–4467.
- [194] S. Piskunov, E. Heifets, R.I. Eglitis, G. Borstel, Bulk properties and electronic structure of SrTiO₃, BaTiO₃, PbTiO₃ perovskites: an ab initio HF/DFT study, *Computational Materials Science* 29 (2004) 165–178.
- [195] S.H. Wemple, Polarization Fluctuations and the Optical-Absorption Edge in BaTiO₃, *Phys. Rev. B* 2 (1970) 2679.

- [196] Q. Mahmood, M. Yaseen, Bakhtiar Ul Haq, A. Laref, Aalia Nazir, The study of mechanical and thermoelectric behavior of MgXO_3 ($X = \text{Si, Ge, Sn}$) for energy applications by DFT, *Chemical Physics* 524 (2019) 106–112.
- [197] Rui-zhi Zhang, Xiao-yun Hu, Ping Guo, Chun-lei Wang, Thermoelectric transport coefficients of n-doped CaTiO_3 , SrTiO_3 and BaTiO_3 : A theoretical study, *Physica B* 407 (2012) 1114–1118.
- [198] Sardar Ahmad, Rashid Ahmad, Muhammad Bilal, Najeeb Ur Rehman. DFT studies of thermoelectric properties of ReAu intermetallics at 300 K, *Journal of Rare Earths* 36 (2018) 197-202.
- [199] A. A. Mubarak, The first-principal study of the electronic, optical and thermoelectric properties of XTiO_3 ($X = \text{Ca, Sr and Ba}$) compounds, *International Journal of Modern Physics B* Vol. 30 (2016) 1650141.
- [200] Ghulam M. Mustafa et al., Study of optoelectronic and transport properties of MgLu_2Z_4 ($Z=\text{S, Se}$) spinels for optoelectronic and energy harvesting applications, *Materials Science in Semiconductor Processing* 121 (2021) 105452.
- [201] Q. Mahmood, M. Hassan, Systematic first principle study of physical properties of $\text{Cd}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{Z}$ ($Z = \text{S, Se, Te}$) magnetic semiconductors using mBJ functional, *Journal of Alloys and Compounds* S0925-8388(17)30535-2, 10.1016/j.jallcom.2017.02.097.
- [202] Q. Mahmood et al. Study of optoelectronic and thermoelectric properties of BaSiO_3 perovskite under moderate pressure for energy renewable devices applications. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* S0022-3697(18)30373-1, 10.1016/j.jpcs.2018.04.024.
- [203] Q. Mahmooda, M.Rashidb, Bin Aminc, N.A. Noord, A. Laref, Theoretical prediction of optoelectronic and thermoelectric properties of RbXO_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$) for renewable energy applications.
- [204] Alireza Mostafaei et al., Theoretical studies and tuning the electronic and optical properties of Zr_2CO_2 monolayer using biaxial strain effect: Modified Becke–Johnson calculation.
- [205] Hidenori Hiramatsu et al., Wide gap p-type degenerate semiconductor: Mg-doped LaCuOSe , *Thin Solid Films* 445 (2003) 304–308.
- [206] Hao Zhang, Yuxiang Zheng and Jing Li, Contrastive investigation on linear optical properties and nonlinear absorption behaviors between Sb_2Se_3 and Sb_2Te_3 thin films, Chunmin Liu et al 2019 *Mater. Res. Express* 6 086446.
- [207] Brian D. Vriezicke et al. Evaluation of the Tauc Method for Optical Absorption Edge Determination: ZnO Thin Films as a Model System. *Physica Status Solidi, B*, 252, 1700-1710 (2015),
- [208] Coulter, Jennifer B. & Birnie, Dunbar P. (2018). Assessing Tauc plot slope quantification: ZnO thin films as a model system. *Physica Status Solidi B* 255, 1700393.
- [209] Chamorro, E., Pérez, P., Duque, M., De Proft, F., and Geerlings, P. Dual descriptors within the framework of spin-polarized density functional theory. *The Journal of Chemical Physics*, 129(6), 064117.
- [210] Blaha, P., Schwarz, K., Sorantin, P., and Trickey, S. B. Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems. *Computer Physics Communications*, 59(2), 399–415.
- [211] Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865–3868.
- [212] Tran, F., and Blaha, P. Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential. *Physical Review Letters*, 102(22).
- [213] Houmad M, Essaoudi I, Ainane A, El Kenz A, Benyoussef A, Ahuja R, Improving the electrical conductivity of Siligraphene SiC_7 by strain, *Optik*, 177, 118-122.

- [214] Yun, J. N., Zhang, Z. Y., Yan, J. F., and Zhao, W. First-principles study of Sc-doping effect on the stability, electronic structure and photocatalytic properties of Sr_2TiO_4 . *Thin Solid Films*, 542, 276–280.
- [215] Hussain, A., and Tayyab, M. Effect of Cu concentration and dopant site on the band gap of MoS_2 : A DFT study. *Computational Condensed Matter*, e00494.
- [216] Bahram Abedi Ravan, Homayoun Jafari, Akbar Cheraghi, Visible-Blind UV-Detector Properties of Monolayer Calcium Chloride: DFT Calculations of its Structural, Mechanical, Electronic and Optical Properties. *Solid State Communications*, 306, 113771.
- [217] Autieri, C., Cuoco, M., and Noce, C. Structural and electronic properties of $\text{Sr}_2\text{RuO}_4/\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ heterostructures. *Physical Review B*, 89(7), 075102.
- [218] I. I. Mazin and D. Singh. Ferromagnetic Spin Fluctuation Induced Superconductivity in Sr_2RuO_4 . *Physical Review Letters*, 79 (4), 733 736.
- [219] J.P. Perdew, Robert G. Parr, M.e.l. Levy, Jose L. Balduz, Density-Functional Theory for Fractional Particle Number: Derivative Discontinuities of the Energy. *Physical Review Letters*, 49(23), 1691–1694.
- [220] P. K. de Boer and R. A. de Groot. Electronic structure of magnetic Sr_2RuO_4 . *Physical Review B*, 59(15), 9894–9897.
- [221] M. Houmad, H. Zaari, A. Benyoussef, A. El Kenz, H. Ez-Zahraouy. Optical conductivity enhancement and band gap opening with silicon doped graphene. *Carbon*, 94, 1021–1027.
- [222] Alireza Mostafaei, Edris Faizabadi, Ebrahim Heidari Semiromi, Theoretical studies and tuning the electronic and optical properties of Zr_2CO_2 monolayer using biaxial strain effect: Modified Becke–Johnson calculation. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 114, 113559.
- [223] T. Supasai , S. Dangtip, P. Learngarunsri, N. Boonyopakorn , A. Wisitsoraat, Satreerat K. Hodak Influence of temperature annealing on optical properties of $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ multilayered films on indium tin oxide. *Applied Surface Science*, 256(14), 4462–4467.
- [224] Maeno, Y., Nishizaki, S., Yoshida, K. et al. Normal-state and superconducting properties of Sr_2RuO_4 . *J Low Temp Phys* 105, 1577–1586 (1996).
- [225] Mackenzie, A. P., and Maeno, Y. (2003). The superconductivity of Sr_2RuO_4 and the physics of spin-triplet pairing. *Reviews of Modern Physics*, 75(2), 657–712.
- [226] Maeno, Y., Hashimoto, H., Yoshida, K. Superconductivity in a layered perovskite without copper. *Nature* 372, 532–534 (1994).
- [227] Katsufuji, T., Kasai, M., Tokura, Y. *In-plane and out-of-plane optical spectra of Sr_2RuO_4* . *Physical Review Letters*, 1996, 76(1), 126.
- [228] BLAHA, Peter, SCHWARZ, Karlheinz, SORANTIN, P., et al. Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems. *Computer physics communications*, 1990, vol. 59, no 2, p. 399-415.
- [229] Koller, D., Blaha, P., Tran, F. Hybrid functionals for solids with an optimized Hartree–Fock mixing parameter. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2013, 25(43), 435503.
- [230] PERDEW, John P., BURKE, Kieron, et ERNZERHOF, Matthias. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 1996, vol. 77, no 18, p. 3865.
- [231] MADSEN, Georg KH et SINGH, David J. BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities. *Computer Physics Communications*, 2006, vol. 175, no 1, p. 67-71.
- [232] Ruddlesden, S. N., Popper, P. The compound $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ and its structure. *Acta Crystallographica*, 1958, 11(1), 54-55.
- [233] MARTÍNEZ, J. L., PRIETO, C., RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J., et al. Structural and magnetic properties of Sr_2RuO_4 -type oxides. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 1995, vol. 140, p. 179-180.

- [234] HAO, Xi-Ping, CUI, Hong-Ling, LV, Zhen-Long, et al. Electronic and elastic properties of Sr_2RuO_4 with pressure effects by first principles calculation. *Physica B: Condensed Matter*, 2014, vol. 441, p. 62-67.
- [235] Ziati, M., Ez-Zahraouy, H. Effect of uniaxial strain on structural, electronic, and optical properties of $\text{Sr}_2\text{RuO}_{4-x}\text{F}_x$: A DFT study. *Chemical Physics*, 2021, 544, 111132.
- [236] Wang, Y., Wang, J. J., Saal, J. E., et al. Phonon dispersion in Sr_2RuO_4 studied by a first-principles cumulative force-constant approach. *Physical Review B*, 2010, 82(17), 172503.
- [237] Huang, H.-L., Jeng, H.-T. Orbital ordering and magnetism in layered perovskite ruthenate Sr_2RuO_4 . *Scientific Reports*, 2020, 10(1), 1-12. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-63415-8>.
- [238] Matzdorf, R., Fang, Z., Zhang, J., et al. Ferromagnetism stabilized by lattice distortion at the surface of the p-wave superconductor Sr_2RuO_4 . *Science*, 2000, 289(5480), 746-748.
- [339] Kennedy, B. J., Vogt, T. Structural studies of rhodium-doped Sr_2RuO_4 . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2002, 63(11), 2093-2100.
- [340] Soullard, J., Kaplan, I. G. Comparative study of the electronic structures of pure and Ti-doped Sr_2RuO_4 superconductor. *Physica C: Superconductivity*, 2007, 460, 1008-1009.
- [341] Ohwada, K. On the Pauling electronegativity scales—II. *Polyhedron* 1984, 3(7), 853-859.
- [342] Miswan, M. A., Anas, M. M., Gopir, G. Determining the type of bond between diatomic cluster of platinum and hydrogen: quantum mechanical approach. *Sains Malaysiana* 2018, 47(5), 999-1003.
- [343] Reshak, A. H. Transport properties of mixed $\text{CuAl}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ as promising thermoelectric crystalline materials. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2015, 78, 46-52.
- [344] Keawprak, N., Tu, R., Goto, T. Thermoelectric properties of Sr-Ru-O compounds prepared by spark plasma sintering. *Materials Transactions*, 2008, 49(3), 600-604.
- [345] Ong, K. P., Singh, D. J., Wu, P. Analysis of the thermoelectric properties of n-type ZnO. *Physical Review B*, 2011, 83(11), 115110.
- [346] Yang, J., Yang, G., Zhang, G., Wang, Y. X.. Low effective mass leading to an improved ZT value by 32% for n-type BiCuSeO : a first-principles study. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(34), 13923-13931.
- [347] Slassi, A. Ab initio study of a cubic perovskite: Structural, electronic, optical and electrical properties of native, lanthanum- and antimony-doped barium tin oxide. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2015, 32, 100-106.
- [348] P. Guptasarma et al. Floating zone growth and carrier relaxation dynamics in single crystals of Sr_2RuO_4 near the clean limit. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2006, 67(1-3), 525-528.
- [349] Liu, J., Jiang, Q. Y., Zhang, S. D., Zhang, H. Carrier mobility and relaxation time in BiCuSeO . *Physics Letters A* 2019, 383(34), 125990.
- [44] KEYES, Robert W. Correlation between mobility and effective mass in semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 1959, vol. 30, no 3, p. 454-454.
- [350] Zhong, M., Zeng, W., Liu, F. S., Tang, B., Liu, Q. J. Optical transparency, carrier mobility, and electrical conductivity of La-based copper layered oxychalcogenides: A density functional theory study. *Solar Energy* 2020, 204, 346-353.
- [351] Reshak, A. H. Thermoelectric properties of highly mismatched alloys of $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ from first-to second-principles methods: energy conversion. *RSC Advances* 2016, 6, 72286–72294.
- [352] SHANG, S. L., KIM, D. E., ZACHERL, C. L., et al. Effects of alloying elements and temperature on the elastic properties of dilute Ni-base superalloys from first-principles calculations. *Journal of Applied Physics*, 2012, vol. 112, no 5, p. 053515.
- [353] HILL, Richard. The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 1952, vol. 65, no 5, p. 349.

- [354] DONG, Huafeng, CHEN, Changqing, WANG, Shanying, et al. Elastic properties of tetragonal BiFeO₃ from first-principles calculations. *Applied Physics Letters*, 2013, vol. 102, no 18, p. 182905.
- [355] PUGH, S. F. 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*, 1954, vol. 45, no 367, p. 823-843.
- [356] WU, Zhi-jian, ZHAO, Er-jun, XIANG, Hong-ping, et al. Crystal structures and elastic properties of superhard Ir N₂ and Ir N₃ from first principles. *Physical Review B*, 2007, vol. 76, no 5, p. 054115.
- [357] CHIROMAWA, Idris Muhammad, SHAARI, Amiruddin, RAZALI, Razif, et al. First-principles investigation of structural, elastic, electronic and thermodynamic properties of strongly correlated ternary system: The DFT+ U approach. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2021, vol. 127, p. 105741.
- [358] NIELSEN, O. H. et MARTIN, Richard M. First-principles calculation of stress. *Physical Review Letters*, 1983, vol. 50, no 9, p. 697.
- [359] NIELSEN, O. H. et MARTIN, Richard M. Quantum-mechanical theory of stress and force. *Physical Review B*, 1985, vol. 32, no 6, p. 3780.
- [360] GHOSH, G. A first-principles study of cementite (Fe₃C) and its alloyed counterparts: Elastic constants, elastic anisotropies, and isotropic elastic moduli. *AIP Advances*, 2015, vol. 5, no 8, p. 087102.
- [361] HAO, Xi-Ping, CUI, Hong-Ling, LV, Zhen-Lon g, et al. Electronic and elastic properties of Sr₂RuO₄ with pressure effects by first principles calculation. *Physica B: Condensed Matter*, 2014, vol. 441, p. 62-67.
- [262] ZHANG, Ji-Dong, CHENG, Xin-Lu, et LI, De-Hua. First-principles study of the elastic and thermodynamic properties of HfB₂ with AlB₂ structure under high pressure. *Journal of alloys and compounds*, 2011, vol. 509, no 40, p. 9577-9582.
- [263] Fu, H., Liu, W. & Gao, T. Structural, elastic and thermodynamic properties of Ti₂SC. *Bull Mater Sci* 34, 1617–1625 (2011).
- [264] MAO, Z. Q., MAENOAB, Y., et FUKAZAWA, H. Crystal growth of Sr₂RuO₄. *Materials research bulletin*, 2000, vol. 35, no 11, p. 1813-1824.
- [265] MAO, Z. Q., MORI, Y., et MAENO, Y. Suppression of superconductivity in Sr₂RuO₄ caused by defects. *Physical Review B*, 1999, vol. 60, no 1, p. 610.
- [266] Mao, Z. Q., Maenoab, Y., & Fukazawa, H. (2000). Crystal growth of Sr₂RuO₄. *Materials Research Bulletin*, 35(11), 1813–1824.
- [267] LI, R. K. et GREAVES, C. Double-layered ruthenate Sr₃Ru₂O₇F₂ formed by fluorine insertion into Sr₃Ru₂O₇. *Physical Review B*, 2000, vol. 62, no 6, p. 3811.
- [268] Hassanien, A. S., and Akl, A. A. (2016). Effect of Se addition on optical and electrical properties of chalcogenide CdS_{1-x}Se_x thin films. *Superlattices and Microstructures*, 89, 153-169.
- [269] Mishra, Vikash, et al. (2017). Electronic and optical properties of BaTiO₃ across tetragonal to cubic phase transition: An experimental and theoretical investigation. *Journal of Applied Physics*, 122(6), 065105.
- [270] Anyaegbunam, F. N. C., and Augustine, C. (2018). A study of optical band gap and associated urbach energy tail of chemically deposited metal oxides binary Thin Films. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 3(3), 847-856.
- [271] DENG-FENG, Li, HAI-YAN, Xiao, XIAO-TAO, Zu, et al. Structural, electronic and magnetic properties of the Mn–Ni (110) c (2× 2) surface alloy. *Chinese Physics B*, 2010, vol. 19, no 8, p. 087102.
- [272] WANG, Li-ping, ZHANG, Zhu-xia, ZHANG, Cai-li, et al. Effects of thickness on the structural, electronic, and optical properties of MgF₂ thin films: the first-principles study. *Computational materials science*, 2013, vol. 77, p. 281-285.

Résumé

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés structurales, optoélectroniques, thermoélectriques, élastiques et thermodynamiques des trois pérovskites BaTiO_3 , Sr_2TiO_4 et Sr_2RuO_4 . Nous élaborâmes cette étude théorique en utilisant la méthode FP-LAPW dans le cadre de la DFT implémentée dans le code WIEN2k. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité tout au long de ce travail par différentes approximations, à savoir : Approximation du gradient généralisé, Approximation de la densité locale, Approximation du potentiel de Becke et Johnson modifié et la fonction hybride. En outre, nous avons évalué, à l'aide du programme Gibbs qu'est basé sur le modèle quasi-harmonique de Debye, les propriétés thermiques à différentes pressions et températures. Pour les propriétés électroniques, les deux composés BaTiO_3 et Sr_2TiO_4 possèdent un caractère semi-conducteur, tandis que Sr_2RuO_4 décrit un comportement métallique. Nos résultats indiquent que les propriétés physiques sont fortement alertées par l'effet de la substitution et par la déformation uniaxiale, et également démontrent que toutes les structures dopées présentent une grande stabilité thermodynamique. Elles sont significativement absorbantes et productives avec une absorption optique importante dans la lumière visible. Nous avons calculé les propriétés de en fonction de la température à l'aide de la théorie des transports de Boltzmann implémentée dans le code BoltzTraP. Il apparaît que les conductivités électriques sont considérablement améliorées avec l'augmentation de la concentration des chalcogènes dans le composé BaTiO_3 et les mobilités des porteurs de charges ont présenté un comportement inversement proportionnel aux masses effectives dans le composé quaternaire $\text{Sr}_2\text{RuO}_{4-x}\text{F}_x$. Pour mieux connaître le comportement mécanique de certains composés étudiés, nous avons simulé d'abord les constants élastiques C_{ij} de Sr_2RuO_4 et $\text{Sr}_2\text{RuO}_{4-x}\text{F}_x$ en exploitant le programme Elastique. Les valeurs numériques obtenues pour les C_{ij} ont été ensuite employées pour quantifier l'anisotropie élastique des systèmes étudiés, et prouver la stabilité mécanique. Finalement, pour déterminer le comportement thermique de ces composés sous pression et température, nous avons calculé l'énergie libre de Gibbs, la capacité calorifique C_V et C_P , la température de Debye, etc.

Mots-clés : Pérovskites, DFT, Propriétés électroniques, Propriétés optiques, Propriétés thermoélectriques, Propriétés mécaniques, Propriétés thermodynamiques.

Abstract

In the present research, we investigated the structural, optoelectronic, thermoelectric, elastic, and thermodynamic features of the BaTiO_3 , Sr_2TiO_4 , and Sr_2RuO_4 perovskites. We developed this theoretical study using the density functional theory (DFT), based on FP – LAPW approach implemented in the WIEN2k ab initio simulation program. The exchange-correlation effects are describe throughout this work by different approximations, namely: Generalized gradient approximation, Local density approximation, Tran Balaha modified Becke-Johnson exchange potential, and Yukawa screened PBE0 hybrid functional. Furthermore we evaluated the thermal parameters at different pressures and temperatures, by employing the Gibbs program that is based on the quasi-harmonic model of Debye, both BaTiO_3 and Sr_2TiO_4 compounds possess a semiconducting behavior, while Sr_2RuO_4 describes a metallic ground state. Our results suggest that the physical properties of the studied compounds are strongly alerted by the effects of substitution (doping) and uniaxial strain. The findings demonstrate that all the doped structures exhibit high thermodynamic stability, they are substantially absorbent and efficient with a significant optical absorption in the visible light. We also calculated the transport features as a function of temperature using the Boltzmann semi-classical transport equations, as implemented in the BoltzTraP code. It appears that the electrical conductivities are significantly enhanced with increasing chalcogen (dopant) concentration in the BaTiO_3 compound. The effective masses of light and heavy holes are greater than those of the electrons, and exhibit opposite behavior to that of carrier mobilities in the quaternary compound $\text{Sr}_2\text{RuO}_{4-x}\text{F}_x$. To get a widespread idea about the mechanical behavior of some studied compounds, we first simulated the elastic constants C_{ij} of Sr_2RuO_4 and $\text{Sr}_2\text{RuO}_{4-x}\text{F}_x$ by resorting to the Elastic software. Then, we employed C_{ij} to quantify the elastic anisotropy and proved the mechanical stability of the studied systems. Finally, to assess the thermal behavior of these compounds under pressure and temperature, we computed the Gibbs free energy, C_V and C_P heat capacity, Debye temperature, etc.

Keywords: Perovskites, DFT, Electronic properties, Optical properties, Thermoelectric properties, Mechanical properties, Thermodynamic properties.