REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE MEDEA

FACULTE DES SCIENCES

Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de **Master**

En physique

Spécialité : Physique des matériaux

Par :

Amina SEDKI
Choumeyssa DAOUA

Thème :

Contribution à l'étude des propriétés structurales, élastiques et électroniques du composé $BaIn_2P_2$

Soutenue publiquement le …./06 /2017, Devant le jury composé de :

D. HOUATIS	MAA	Université de Médéa	Président
A. BOUKAOUD	MCB	Université de Médéa	Examinateur
H. LACHENANI	MAA	Université de Médéa	Examinateur
N. GUECHI	MCB	Université de Médéa	Encadreur
M. RADJAI	MAA	Université de Médéa	Co-encadreur

Année universitaire 2016/2017

Dédicace

Merci Allah ; mon dieu de m'avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir, la patience d'aller jusqu'au bout du rêve.

Je dédie ce modeste travail à ma mère qui m'a donné la vie, le symbole detendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite.

A mon père, qui a été mon ombre durant toutes les années de ma formation universitaire, et qui a veillé tout au long de ma vie de m'encourager, me donner l'aide et me protéger.

Que dieu les garde et les protège.

A mon frère Ahmed et sa femme

A mes sœurs et leurs enfants

A toute ma famille

A celle qui m'a accompagné

Au chemin universitaire CHAMSSE

A mes amies et mes collègues

A tous ceux qui me sont chères.

A tous ceux qui m'aiment.

A tous ceux que j'aime.

Amina SEDKI

Dédicace

A la source de l'amour et de la tendresse, celle ayant la signification de mon sourire et celle qui m'a donné la vie ;**ma chère maman**.

A celui qui a consacré sa vie pour que je puisse marcher en toute dignité et qui a beaucoup souffert pour m'encourager afin d'atteindre mon but,

Le symbole de la virilité **mon cher père**

Que Dieu le protège.

Pour les bougies qui éclairaient mon chemin, mes chers frères A mes sœurs

Aux quatre visages pleins d'innocence mes neveux

A mes beaux-frères qui ne cessaient plus à me donner le soutien

A celle qui m'a accompagné au chemin universitaire, celle qui possède un bon cœur AMONA

A mes amis du parcours universitaire pour leur fidélité, amour et fraternité.

Je dédie ce modeste travail.

Chamsse DAOUA

Remerciements

Merci Allah ; notre Dieu ; de nous avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir.
Cette étude a été effectuée au niveau du Département des sciences de la matière de l'université de Médéa, au sein du laboratoire d'informatique au lycée, sous la direction du Dr. N. GUECHI et Mr. M. RADJAI.

Tout d'abord, nous adressons nos vifs et sincères remerciements à notre encadreur ***Dr. N. GUECHI*** *qui nous a beaucoup soutenus avec son expérience et ses conseils, et surtout pour avoir fait preuve de patience. Nous le remercions aussi pour son dévouement, son engagement et pour sa confiance durant toute cette période de formation, il nous a initié aux premiers pas de la recherche.*

Un très grand merci pour notre Co-encadreur ***Mr. M. RADJAI****, pour sa précieuse assistance et son aide, durant la réalisation de ce travail ; vraiment merci.*

Nous adressons aussi nos remerciements au ***Mr. D. HOAUTIS*** *pour avoir accepté de présider le jury.*

Egalement, nous remercions les deux examinateurs ***Dr. A. BOUKAOUD*** *et* ***Mme. H. LACHENANI*** *pour avoir accepté d'examiner notre travail.*

Nous remercions tous les professeurs et les enseignants du département des sciences de la matière de l'université de Médéa.

Enfin, nos sincères remerciements vont à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'accomplissement de ce travail

Table des matières

Introduction général…… **1**

Bibliographie……..... 3

Chapitre1 : **Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)**

1.1 Introduction……..... 4

1.2 Equation de Schrödinger……..... 4

1.3 Approximation de Born-Oppenheimer……..... 5

1.4 Approche de Thomas-Fermi (TF)…….. 5

1.5 Définition de la densité électronique……. 7

1.6 Théorèmes de Hohenberg et Kohn (HK)……... 7

1.7 Equations de Walter Kohn et Lu Sham (KS)……. 7

1.7.1 Approximation de la densité locale (LDA)……... 8

1.7.2 Approximation du gradient généralisé(GGA) …… 9

1.8 Résolution des équations de Kohn et Sham……... 9

1.9 La méthode des pseudos potentiels (PP)…….. 11

1.9.1 Théorème de Bloch……..... 11

1.9.2 Echantillonnage de la première ZB……..... 12

1.9.3 La base d'ondes planes…..... 12

1.9.4 Energie $E_{cut\text{-}off}$ ou de coupure …..... 12

1.9.5 Les types des pseudos potentiels (PP)…… ……. 13

1.9.6 conclusion 14

Bibliographie……..... 15

Chapitre 2: Description du code CASTEP et conditions de calcul

2.1 introduction 16

2.2 Le code CASTEP…… 16

2.3 Minimisation électronique et Optimisation géométrique……..... 16

2.4 Calcul des propriétés élastiques. …… 18

2.4.1 Matériaux anisotropes ……. 18

2.4.2 Modules isotropes d'élasticité . 20

2.5 Obtention de la Structure de bandes……... 22

2.6 Calcul de la densité d'états…… 23
2.7 Calcul des charges……..... 24
2.8 Conditions et paramètres de calcul……..... 24
2.9 conclusion 25
Bibliographie……. 26

Chapitre3 : Propriétés structurelles du composé $BaIn_2P_2$

3.1 introduction 27
3.2 Structure cristalline……..... 27
3.3 Optimisation géométrique …….. 28
3.4 Effet de la pression hydrostatique……... 30
3.5 L'équation d'état de Murnaghan …… 31
3.6 Conclusion……..... 33
Bibliographie……. 34

Chapitre4 : Propriétés élastiques et électroniques du composé $BaIn_2P_2$

4.1 introduction 35
4.2 Propriétés élastiques……..... 35
4.2.1 Elasticité des monocristaux…….. 35
4.2.2 Cas d'un poly cristal…… 37
4.3 Propriétés électroniques……... 38
4.3.1 La zone de Brillouin ……..... 38
4.3.2 La structure de bande ……..... 39
4.3.3 La densité d'états électronique……..... 41
4.3.4 L'effet de la pression sur le gap d'énergie …….. 42
4.4 Conclusion …… 43
Bibliographie……..... 44
Conclusion général……..... **44**

Table des figures

Chapitre 1

Figure 1.1 : Processus itératif de résolution des équations de Kohn-Sham……10

Figure 1.2: Construction de la pseudo-fonction d'onde et le pseudo-potentiel…….14

Chapitre 2

Figure 2.1: Un matériau soumis à une tension unidimensionnelle ……20

Figure 2.2 : Illustration d'un essai de cisaillement……..21

Figure 2.3 : Première zone de Brillouin pour le réseau orthorhombique (Pbnm) et les points-k de haute symétrie. (**g**1, **g**2 et **g**3 sont les vecteurs du réseau réciproque)……..23

Chapitre 3

Figure 3.1 : La structure cristalline de $BaIn_2P_2$ ……...26

Figure 3.2 : Effet de la pression sur des paramètres de réseau calculés (X / X_0)……30

Figure 3.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume…….31

Chapitre 4

Figure 4.1: La Zone de Brillouin du composé $BaIn_2P_2$ ……...37

Figure 4.2: La structure de bande du composé $BaIn_2P_2$ (cas GGA)……...38

Figure 4.3: La structure de bandes du composé $BaIn_2P_2$ (cas LDA)……..39

Figure 4.4: Les densités d'états totale et partielles du matériau $BaIn_2P_2$ ……40

Figure 4.5: Effet de la pression sur la nature du gap……41

Liste des tableaux

Chapitre3

Tableau 3.1: Constantes de réseau cristallin à d'équilibre…….....27

Tableau 3.2: Coordonnées atomiques optimisées à P=0GPa…….....28

Tableau 3.3: Erreurs relatives dans les deux cas LDA et GGA…….28

Chapitre4

Tableau 4.1: Les 13 constantes élastiques C_{ij} à P=0GPa……....34

Tableau 4.2: Constantes C_{ij} (GPa) en fonction de la pression (cas GGA)……....35

Tableau 4.3: Paramètres élastiques dans l'état poly cristallin……..36

Abréviations utilisées

CASTEP: Cambridge Serial Total Energy Package

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)

LDA : Approximation de la densité locale (Local Density Approximation)

GGA: Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation)

PW: Plane Wave

PP: Pseudo potentiel (Pseudo-potentiel)

US-PP: Pseudo potentiel ultra doux (Ultra soft pseudopotential)

ZB: Zone de Brillouin (Brillouin zone)

$\mathbf{E_{cut\text{-}off}}$**:** énergie de coupure (Enery cut off)

$\mathbf{E_{XC}}$**:** Energie d'échange-corrélation (Exchange-Correlation energy)

SG: Groupe d'espace (Space Group)

$\mathbf{B_0}$**:** Module de compressibilité (Bulk modulus)

$\mathbf{B_v}$**:** Module de compressibilité dans l'approximation de Voigt

$\mathbf{B_R}$ **:** Module de compressibilité dans l'approximation de Reuss

$\mathbf{B_H}$ **:** Module de compressibilité dans l'approximation de Hill

$\mathbf{B'_0}$**:** La dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité

$\mathbf{C_{ij}}$**:** constantes élastiques

G: Module de cisaillement (Shear modulus)

E: Module de Young (Young Modulus)

υ: Coefficient de Poisson (Poisson ratio)

$\mathbf{E_F}$**:** Energie de Fermi (Fermi energy)

Eg : Energie du gap (Energy band gap)

EOS: Equation d'état (Equation of state)

DOS: Densité d'états (Density of states)

TDOS: Densité d'états totale(Total density of states)

PDOS: Densité d'états partielle (Partial density of states)

Introduction Générale

Tout matériau cristal se compose d'un très grand nombre de particules en interaction, les électrons et les noyaux. Les propriétés physicochimiques de ces matériaux sont généralement gouvernées par le comportement de leurs électrons qui baignent dans un potentiel périodique créé par les ions atomiques composant le solide cristallin. Dans celui-ci, les noyaux des atomes se disposent aux nœuds du réseau cristallin qui possède une périodicité spatiale. De plus, les propriétés physiques ou chimiques des solides cristallins peuvent être déterminées dans le cadre de la mécanique quantique, en considérant que tout état stationnaire d'un système quantique est décrit par l'équation de Schrödinger indépendante du temps

$H\psi = E\psi$; avec H représente l'hamiltonien total du solide cristallin considéré et ψ est la fonction d'onde électronique totale du système. Dans le cas où les atomes du solide sont identiques, l'équation de Schrödinger dépend de $3(Z+1)N$ variables, (Z : nombre d'électrons , N : nombre d'atomes) et comme il ya de l'ordre de 10^{23} atomes/cm^3 le nombre de variables pour un cristal est très grand ($\sim 10^{24}$-10^{25} variables) **[1],** ce qui rend la résolution de l'équation de Schrödinger impossible, et on ne peut obtenir des solutions analytiques que pour quelques systèmes très simples (atome d'hydrogène, molécule d'hydrogène,…). La solution donc ne peut être qu'approchée, et le recours à un certain nombre d'approximations est indispensable.

Parmi les systèmes inter- métalliques les plus étudiés, on trouve les composés de Zintl **[2].** Ils peuvent exister sous différents types de matériaux, à savoir, des métaux, des semi métaux ou des semi-conducteurs. Typiquement; Les phases de Zintl sont formés à partir d'un métal alcalin, alcalino-terreux ou des terres rares et des éléments des groupes 13, 14 ,15et 16 du tableau périodique, qui sont des métaux, des semi métaux ou des semi-conducteurs. Pour réaliser une liaison covalente dans ces structures cristallines, les éléments électro- positifs transfèrent leurs électrons vers les éléments électro- négatifs. On a trouvé que cette classe de composés possède une grande variété de types de structures cristallines complexes qui dépendent généralement de la composition chimique et le procédé de préparation. On cite ici, quelques exemples de composés Zintl : $Ba_3Sn_4As_6$ **[3],** $CaCd_2Sb_2$ et $EuCd_2Sb_2$ **[4]**, $YbZn_2Sb_2$ **[5]**, $BaCu_2Se_2$ et $BaCu_2Te_2$ **[6]** , $EuIn_2P_2$ **[7]**, $Eu_3In_2P_4$ **[8]** , $AE_3Al_2Pn_4$ et $AE_3Ga_2Pn_4$ (AE=Ca, Sr, Ba, Eu; Pn=P, As) **[9**]. Ces composés de Zintl ont été explorés pour leurs propriétés physiques intéressantes, telles que: la thermoélectricité, la semi-conductivité, la supraconductivité, propriétés optiques et magnétiques, élasticité, etc **[4-10].** Notons que les

propriétés élastiques sont importantes et peuvent fournir des informations sur la réponse des matériaux lorsqu'une contrainte est appliquée à celui-ci. Par exemple, les forces opérant dans les solides ou la nature de la liaison peuvent être déduites de ses constantes élastiques. La ductilité peut être estimée à partir de son module de compression et de son module de cisaillement. Ici, nous nous concentrons dans notre travail sur les propriétés structurales, élastiques et électroniques du composé Zintl, $BaIn_2P_2$.

Dans le premier chapitre nous allons présenter l'équation de Schrödinger décrivant un solide cristallin, la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et la méthode du pseudo potentiel.

Dans le Deuxième chapitre, nous parlerons du code de calcul CASTEP. Dans ce code, la théorie de la fonctionnelle de la densité est utilisée pour calculer l'énergie de l'état fondamentale. Pour réduire le nombre de variable liés à *N* corps, l'approximation des pseudos potentiels (*PP*) est introduite, les fonctions d'ondes électroniques sont considérées comme ondes de Bloch, décomposées dans une base d'ondes planes (*PW*).

Dans le troisième chapitre, nous discuterons les propriétés structurales, en partant de la détermination des paramètres de maille *a*, b, *c* et *β*. En suite nous présentons l'effet de la pression hydrostatique sur la structure cristalline du composé $BaIn_2P_2$.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons les propriétés élastiques et électroniques du composé $BaIn_2P_2$; de ce fait, nous avons calculé les constantes élastiques C_{ij} pour le monocristal $BaIn_2P_2$. Puis, en utilisant l'approximation de Hill pour déduire les propriétés élastiques macroscopiques (forme poly cristalline) à savoir : le module de compression *B*, le module de cisaillement *G* et le module de Young *E*. Nous avons aussi calculé la structure de bandes du composé $BaIn_2P_2$. La contribution des différentes orbitales de chaque atomes Ba, In et P, à la structure de bande est étudiée à travers l'analyse des densités d'état totale (*TDOS*) et partielles (*PDOS*).

Bibliographies

[1] H. Mathieu, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, 5e édition, Dunod, Paris, 2004.

[2] J. H. Westbrook, R. L. Fleischer, Vol.3-progress, (2002) by John Wiley & Sons Ltd, Baffins Lane, Chichester, West Sussex PO 19 IUD, England.

[3] Robert Lam, Arthur Mar, Solid State Sciences 3 (2001) 503–512.

[4] Hui Zhang, Liang Fang, Mei-Bo Tang, Hao-Hong Chen, Xin-Xin Yang, Xiangxin Guo,Jing-Tai Zhao, Yuri Grin, Intermetallics 18 (2010) 193–198.

[5] Wen-Yu Zhao, Zhu Liang, Ping Wei, Jian Yu, Qing-Jie Zhang, Guo-Sheng Shao, Acta Materialia 60 (2012) 1741–1746

[6] Michael A.McGuire, Andrew F.May, David J.Singh, Mao-Hua Du, Gerald E.Jellison, Journal of Solid State Chemistry 184 (2011) 2744–2750.

[7] HiroyukiHidaka, YoichiIkeda, IkutoKawasaki, TatsuyaYanagisawa, HiroshiAmitsuka, Physica B 404 (2009) 3005–3007.

[8] Nirpendra Singh, Udo Schwingenschlögl, Chemical Physics Letters 508 (2011) 29–32.

[9] Hua He, Chauntae Tyson, Maia Saito, Svilen Bobev, Journal of Solid State Chemistry 188 (2012) 59–65.

[10] N. Guechi, A. Bouhemadou, R. Khenata, S. Bin-Omran, M. Chegaar, Y. Al-Douri, A. Bourzami, Solid State Sciences 29 (2014) 12-23.

Chapitre 1
Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

1.1 Introduction

Aujourd'hui la DFT (Density Functional Theory) constitue une des méthodes les plus utilisées dans les calculs des différentes propriétés physiques et chimiques à savoir :

Les propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques, magnétiques, thermodynamiques, mécanismes de transfert de charges, liaisons chimiques,…etc. La théorie DFT a été à l'origine développée principalement dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer ; par la suite la DFT a été étendue au domaine de la mécanique quantique dépendante du temps et au domaine relativiste (TDDFT : Time Dependent Density Functional Theory). Le formalisme théorique de la DFT a été établi grâce aux contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham dans les années 1960 **[1]**. Les méthodes traditionnelles de calcul de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie de Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système), la densité est seulement fonction de trois variables; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter mathématiquement. Le principe de la DFT consiste donc en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème monocorps avec pour paramètre la densité électronique.

1.2 Equation de Schrödinger

L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons est l'équation établie par Erwin Schrödinger en 1925 **[2]**

, elle s'écrit comme suit:

$$H\psi = \left[-\sum_{i}^{N} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{I}^{A} \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_1 e^2}{\left|\vec{r}_i - \vec{R}_I\right|} + \frac{1}{2} \sum_{i<j} \frac{e^2}{\left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|} + \frac{1}{2} \sum_{i<j} \frac{Z_I Z_J e^2}{\left|\vec{R}_I - \vec{R}_J\right|} \right] \psi = E\psi \quad (1.1)$$

Où H est l'hamiltonien total du système et Ψ la fonction d'onde totale. Les deux premiers termes de H sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des N électrons (indexés i) et des A noyaux atomiques (indexés I). Les trois autres termes représentent respectivement les différents potentiels d'interaction : électron-noyau (indexés i,I), électron-électron (indexés i,j) et noyau-noyau (indexés I,J). La résolution analytique de l'équation de Schrödinger (1.1) est impossible, donc plusieurs approximations ont été proposées pour simplifier sa résolution, parmi elles on trouve : approximation de Born-Oppenheimer, approximation de Thomas-Fermi, approximations de Hohenberg, Kohn et Sham.

1.3 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer **[3]** considère que les positions des noyaux fixes et l'interaction entre noyaux est considérée comme une constante, de ce fait l'équation (1.1) devient:

$$H\psi = \left[-\sum_{i}^{N} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_1 e^2}{\left|\vec{r}_i - \vec{R}_I\right|} + \frac{1}{2} \sum_{i<j} \frac{e^2}{\left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|} + E_{\text{II}} \right] \psi = E\psi \quad (1.2)$$

Avec : E_{II} est l'énergie cinétique du noyau

Ou écriture l'équation (1-2) sous forme plus compacte, l'énergie cinétique sera notée T, le potentiel externe crée par les noyaux atomiques est V_{ext} et l'interaction électron-électron sera symbolisée par U, alors l'équation (1.2) devient:

$$H\psi = \left[T + V_{ext} + U\right] \psi = E\psi \quad (1.3)$$

1.4 Approche de Thomas-Fermi (TF)

L'approche de Thomas-Fermi suppose que les électrons sont distribués de manière uniforme dans l'espace des phases, avec deux électrons dans chaque élément de volume h^3. Pour chaque élément de coordonnées de l'espace volumique dv il est possible de remplir une sphère de l'espace des impulsions jusqu'à l'impulsion de Fermi p_f :

$$\left(\frac{4}{3}\right)\pi\, P_f{}^3(r) \tag{1.4}$$

Le nombre d'électrons en coordonnées spatiales dans cet espace est :

$$n(r) = \frac{8\pi}{3h^3} P_f{}^3(r) \tag{1.5}$$

La résolution de cette équation en p_f et la substitution de p_f dans la formule de l'énergie cinétique classique conduit directement à l'obtention d'une énergie cinétique, représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique :

$$E_{TF}[n] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}\int n^{5/3}(r)d^3r \tag{1.6}$$

L'énergie de Thomas-Fermi d'un atome sera calculée en utilisant cette fonctionnelle d'énergie cinétique, l'expression classique des interactions noyau- électron et électron-électron qui peuvent être aussi exprimées en fonction de la densité électronique :

$$E_{TF}[n] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}\int n^{5/3}(r)d^3r + \int V_{ext}(r)n(r)dr + \frac{1}{2}\int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|}drdr' \tag{1.7}$$

Il faut noter que cette fonctionnelle d'énergie ne tient pas compte de l'énergie d'échange, conséquence du principe de Pauli, ni de la corrélation électronique. Des corrections de ce fonctionnelle d'énergie ont été ajoutées par la suite comme l'énergie d'échange **[4]**, introduction du gradient de la densité électronique dans l'expression de la fonctionnelle de l'énergie cinétique **[5]**:

$$T_W[n] = \frac{1}{8}\frac{\hbar^2}{8m}\int \frac{|\nabla n(r)|^2}{n(r)}\,dr \tag{1.8}$$

Ces améliorations ont permet d'utiliser l'approche de TF pour décrire les équations d'état des éléments chimiques **[6]**, mais sa portée reste limitée. Edward Teller a en effet montré en 1962 que la théorie de Thomas-Fermi était incapable de décrire la liaison moléculaire **[7]**.

1.5 Définition de la densité électronique

La densité électronique est définit comme étant la probabilité de trouver un électron, parmi les *N* électrons du système, dans un élément de volume $d\vec{r}^3$ centré sur la position $\vec{r}$:

$$n(\vec{r})d\vec{r} \tag{1.9}$$

Où $n(\vec{r})$ est la densité de probabilité électronique au point $\vec{r}$, définie comme :

$$n(\vec{r}) = N\int \left|\psi(\vec{r}s,\vec{r}_2 s_2,.....,\vec{r}_N s_N)\right|^2 ds\, d\vec{r}\, ds_2\, d\vec{r}_2 \,....ds_N\, d\vec{r}_N \tag{1.10}$$

La densité de probabilité vérifiée deux propriétés importantes :

$$n(\vec{r} \to \infty) = 0 \tag{1.11}$$

$$\int n(\vec{r})\, d\vec{r} = N \tag{1.12}$$

1.6 Théorèmes de Hohenberg et Kohn (HK)

L'approche HK consiste à reformuler la théorie proposée par Thomas et Fermi en une théorie exacte d'un système à plusieurs corps **[8]**.

Théorème 1 **:** Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$, le potentiel $V_{ext}(r)$ est uniquement déterminé à une constante additive près, par la densité électronique $n_0(r)$ du système dans son état fondamental.

Théorème 2 **:** Il existe une fonctionnelle universelle, E[*n*], exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique n(r), valide pour tout potentiel externe $V_{ext}(r)$. pour chaque $V_{ext}(r)$ particulier, L'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, la densité électronique n(r) qui lui est associée correspond à la densité électronique exacte $n_0(r)$ de l'état fondamental.

1.7 Equations de Walter Kohn et Lu Sham (KS)

D'après les approches précédentes, l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction reste inconnue. Kohn et Sham ont proposé de remplacer le système d'électrons en interaction,

par un système d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe en 1965, cela revient à reformuler la fonctionnelle d'énergie totale de Hohenberg et Kohn :

$$E_{HK}[n] = F[n] + \int V(r)n(r)dr \tag{1.13}$$

par l'expression suivante :

$$E_S[n] = T_S[N] + V_S \tag{1.14}$$

Avec : $T_S[n]$ représente l'énergie cinétique des électrons sans interaction et $V_S[n]$ est le potentiel dans lequel les électrons se déplacent. La densité électronique $n_S(n)$ est strictement égale à la densité électronique apparaissant dans la fonctionnelle définie par Hohenberg

$$V_S = V + U + (T - T_S) \tag{1.15}$$

Où *V* est le potentiel externe ressenti par les électrons, *U* est le potentiel d'interaction électron-électron et (*T-Ts*) est la correction à l'énergie cinétique suite au processus de Kohn et Sham. Les équations de (KS) sont :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_S(\vec{r})\right]\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}) \tag{1.16}$$

L'intérêt de la reformulation introduite par Kohn et Sham est que maintenant l' hamiltonien total du système devient un hamiltonien, donc une résolution analytique est possible. La résolution des équations de Kohn-Sham va permettre de déterminer les orbitales $\phi_i(\vec{r})$ qui vont reproduire la densité électronique du système multiélectronique:

$$n(\vec{r}) =^{def} n_S(\vec{r}) = \sum_i^N \left|\phi_i(\vec{r})\right|^2 \tag{1.17}$$

Le potentiel effectif mono électronique de KS s'écrit :

$$V_S = V + \int \frac{n_S(\vec{r})n_S(\vec{r}')}{\left|\vec{r} - \vec{r}'\right|}d^3r' + V_{XC}[n_S(\vec{r})] \tag{1.18}$$

Où V est le potentiel externe créé par les noyaux ; le deuxième terme exprime l'interaction coulombienne classique entre paires d'électrons (également appelé potentiel de Hartree) ;

V_{xc} est le potentiel d'échange-corrélation. Celui-ci n'est pas connu exactement, le choix d'une fonction d'échange-corrélation approximée constitue l'un des principaux choix d'approx - imation en DFT dans l'approche Kohn-Sham.

1.7.1 Approximation de la densité locale (LDA) : elle est fondée sur le modèle du gaz uniforme d'électrons et constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange-corrélation. Celle-ci est donnée par :

$$E_{xc}[n] = \int n(\vec{r})\varepsilon_{xc}[n]dr \tag{1.19}$$

où $\varepsilon_{xc}[n]$ représente l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogèn d'électrons. $\varepsilon_{xc}[n]$ peut être écrite comme suit :

$$\varepsilon_{xc}[n] = \varepsilon_x[n] + \varepsilon_c[n] \tag{1.20}$$

La contribution de l'échange électronique est formulée par Dirac :

$$-\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}\int n(\vec{r})^{4/3}d^3r \tag{1.21}$$

L'approximation LDA peut être formulée de manière plus générale en prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle; on parle alors d'approximation LSDA (pour local spin density approximation) **[9]**. **L**'énergie de corrélation peut être calculée par des méthodes Monte Carlo quantique de D.M. Ceperley **[10]** et de D.M. Ceperley et B.J. Alder **[11]** et dont les résultats peuvent être interpolés afin d'obtenir une forme analytique.

1.7.2Approximation du gradient généralisé (GGA) : Les méthodes dites GGA ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité électronique en exprimant les énergies d'échange et de corrélation en fonction de la densité électronique mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première), l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA par :

$$E_{XC}^{GGA}\left[n_\alpha, n_\beta\right] = \int n(\vec{r}) \in_{xc} \left[n_\alpha, n_\beta, \nabla n_\alpha, \nabla n_\beta\right] d^3r \tag{1.22}$$

Où a et b représentent les deux classes de spins up et down. On distingue deux classes de fonctionnelles GGA, l'une est empirique et consiste en une interpolation numérique des résultats expérimentaux obtenus sur un grand nombre de molécules, par exemple la fonctionnelle de PW (Perdew-Wang) **[12].** La seconde classe est basée sur des principes de la mécanique quantique, exemple la fonctionnelle PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) **[13]**.

1.8 Résolution des équations de Kohn et Sham

La solution des équations de KS se fait généralement par des méthodes itératives (self-consistent field ou méthode du champ auto-cohérent) : en partant d'une valeur arbitraire de départ, on calcule en boucle la densité électronique, le potentiel et les fonctions d'onde jusqu'à une situation stable où ces différentes valeurs n'évoluent presque plus (voir Fig.1.1).

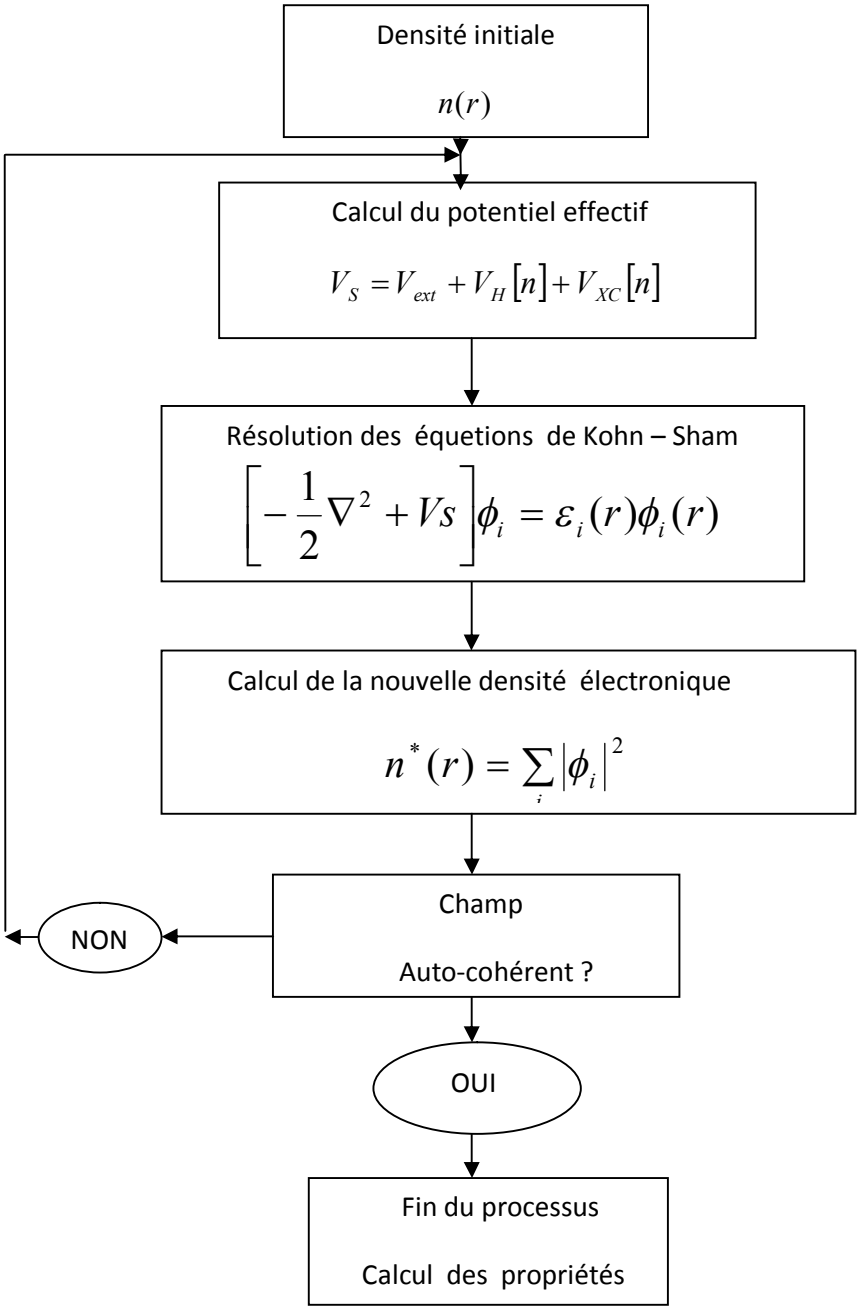


Figure 1.1 : Processus itératif de résolution des équations de Kohn-Sham.

1.9 La méthode des pseudos potentiels (PP)

Les propriétés physiques des matériaux se déterminent par le comportement des électrons de valence en formant des liaisons chimiques et en se délocalisant dans le solide. L'approximation du cœur gelé (ou méthode PP) **[14]** consiste à séparer les électrons de valence aux électrons de cœur et de regrouper ces derniers avec les noyaux, pour constituer des ions rigides. Dans cette approximation l'interaction des électrons de valence avec les noyaux et les électrons de cœur peut être remplacée par un potentiel effectif, beaucoup moins attractif que le potentiel créé par les noyaux ; ce potentiel effectif est appelé un pseudo potentiel **[15]**. Le but de la méthode (PP) est de réduire au maximum le nombre de variables à prendre en compte lors de la résolution du problème. L'approche du pseudo potentiel est actuellement utilisée dans les codes de calculs comme CASTEP et VASP et d'autres codes pour par exemple la détermination des structures de bandes électroniques **[16]**.

1.9.1 Théorème de Bloch

Dans un cristal les ions sont arrangés périodiquement jusqu'a l'infinie dans l'espace grâce à l'opération de symétrie de translation. En 1929, Felix Bloch **[17]** a discuté les conséquences de la symétrie cristalline dans les solides sur les calculs des fonctions d'ondes, et a fait énoncé le théorème suivant : la fonction d'onde d'un électron dans un potentiel externe périodique, $V(r+R)=V(r)$ pour tout R appartenant au réseau de Bravais, peut être écrit sous forme d'onde plane $e^{i(k.r)}$ qui multiplie une fonction $u_j^{(k)}(r)$ ayant la périodicité du réseau de Bravais :

$$\phi_j^{(k)}(r) = e^{i(k.r)} u_j^{(k)}(r) \tag{1.23}$$

Avec

$$u_j^{(k)}(r+R) = u_j^{(k)}(r), \tag{1.24}$$

K est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin (ZB) du réseau réciproque. Il caractérise la fonction d'onde mono électronique $\varphi_j(r)$ et les valeurs propres correspondantes ε_j. Pour un k donné il existe plusieurs états propres indépendants Les équations (1.23) et (1.24) impliquent que

$$\phi_j^{(k)}(r+R) = e^{i(k.R)} \phi_j^{(k)}(r) \tag{1.25}$$

1.9.2 Echantillonnage de la première ZB

Born-Von Karman ont montré que les vecteur $\vec{k}$ occupant l'espace réciproque de façon discrète mais presque continue. La première zone de Brillouin contient un nombre infini de points *k*, et pour résoudre ce problème il faut prendre en considération la symétrie des point k dans la 1ZB, donc il suffit de prendre un échantillon de point k. Il existe plusieurs méthodes d'échantillonnage ; on cite par exemple celles de Chadi et Cohen, d'Evarestov et Smirnov ou celle de Monkhorst et Pack **[18]** C'est cette dernière méthode que nous avons utilisé dans nos calculs.

1.9.3 La base d'ondes planes

L'utilisation d'ondes planes pour décomposer les orbitales de Kohn et Sham conduit à une forme particulièrement simple des équations aux valeurs propres de la matrice hamiltonienne $\sum_{j=1}^{P}\left(H_{ij}-\varepsilon_m\delta_{ij}\right)\cdot c_j^m=0$ qui, après l'intégration sur *r*, s'écrivent :

$$\sum_{\vec{G}'}\left[\frac{\hbar^2}{2m}\left|\vec{k}+\vec{G}\right|^2\delta_{\vec{G}\vec{G}'}+V_{ext}\left(\vec{G}-\vec{G}'\right)+V_H\left(\vec{G}-\vec{G}'\right)+V_{xc}\left(\vec{G}-\vec{G}'\right)\right]c^n_{\vec{k}+\vec{G}'}=\varepsilon^n_{\vec{k}}c^n_{\vec{k}+\vec{G}} \tag{1.26}$$

Où G est un vecteur du réseau de Bravais. Dans cette forme, le terme d'énergie cinétique est diagonal, et les autres termes des différents potentiels sont calculés dans l'espace de Fourier. Les solutions de cette équation sont obtenues par la diagonalisation de la matrice hamiltonienne dont les éléments de matrice $H_{\vec{k}+\vec{G},\vec{k}+\vec{G}'}$ sont donnés dans la partie entre crochets. La taille de la matrice est déterminée par le nombre de vecteurs $\vec{G}$ limité par l'énergie de coupure $E_{cut\text{-}off}$. La densité électronique s'écrit alors comme une double sommation sur tous les états (*n, k*) occupés développés sur la base des ondes planes :

$$n(\vec{r})=\sum_{\vec{G},\vec{G}'}\sum_{n,\vec{k}}c^n_{\vec{k}+\vec{G}}\left(c^n_{\vec{k}+\vec{G}'}\right)^*e^{i\left(\vec{G}-\vec{G}'\right)\vec{r}} \tag{1.27}$$

1.9.4 Energie $E_{cut\text{-}off}$ ou de coupure

Typiquement, on peut se limiter la base et ne prendre en compte que les ondes planes dont l'énergie cinétique est inferieur à une certaine énergie appelée énergie de coupure $E_{cut\text{-}off}$ vérifiant les relations suivante :

$$\frac{\hbar^2}{2m}\left|\vec{k}+\vec{G}\right|^2\le E_{cut-off} \tag{1.28}$$

Le nombre d'ondes planes est obtenu à partir de nombre des vecteurs $\vec{k}$ et $\vec{G}$ et, est défini par l'équation :

$$N_{pw} \approx N_k \times \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut-off}^{3/2} \quad (1.29)$$

1.9.5 Les types des pseudos potentiels (PP)

Il est connu que les liaisons entre atomes sont dues essentiellement aux électrons de valence tandis que les électrons de cœur peuvent être considérés comme étant gelés et ainsi ils peuvent être ignorés dans la plus part des cas. On distingue deux type de PP : (*i*) pseudo-pententiel à norme conservées. Ce pseudo-potentiel exige que la fonction d'onde exacte et la pseudo-fonction d'onde doivent être identiques au-delà du rayon de coupure r_C (voir Fig.1.2). (*ii*) pseudo potentiel ultra-doux (ultra soft), qui diffère par la suppression de la contrainte de conservation de la norme dans la région de cœur. La première génération de pseudo potentiel ultra-doux a été proposée par Vanderbilt **[19]**. Leur intérêt principal réside dans la convergence plus rapide par rapport aux pseudos potentiels à norme conservée avec un nombre d'ondes planes inférieur et une énergie de coupure également inférieure.

Les pseudos potentiels sont construits de telle sorte qu'au-delà d'un certain rayon de coupure r_c définissant une sphère à l'intérieur de laquelle sont localisés les électrons de cœur, le pseudo potentiel et les pseudo-fonctions d'onde de valence doivent être identiques au vrai potentiel et les vraies fonctions d'onde de valence : $|r| > r_C, V_{PP}(r) = V_{ext}(r)$ et $\phi_v^{pp}(r) = \phi_v^{AE}(r)$ (voir fig.1.2). En dessous de r_c le potentiel et les fonctions d'ondes de valence sont douces. Le pseudo-potentiel est différent de Z/r à l'intérieur de r_c et les pseudo-fonctions d'ondes ne présente pas d'oscillations. Les pseudo-fonctions peuvent être, de ce fait, représentées correctement en utilisant un nombre de points-k très inférieur à celui nécessité dans le cas des fonctions d'onde de valence tous électrons. Plus que le rayon de coupure r_c, délimitant la région du cœur, sera élevé et plus que le pseudo potentiel et les pseudos fonctions d'onde de valence seront lisses et par conséquent le nombre d'ondes planes nécessaire diminué.

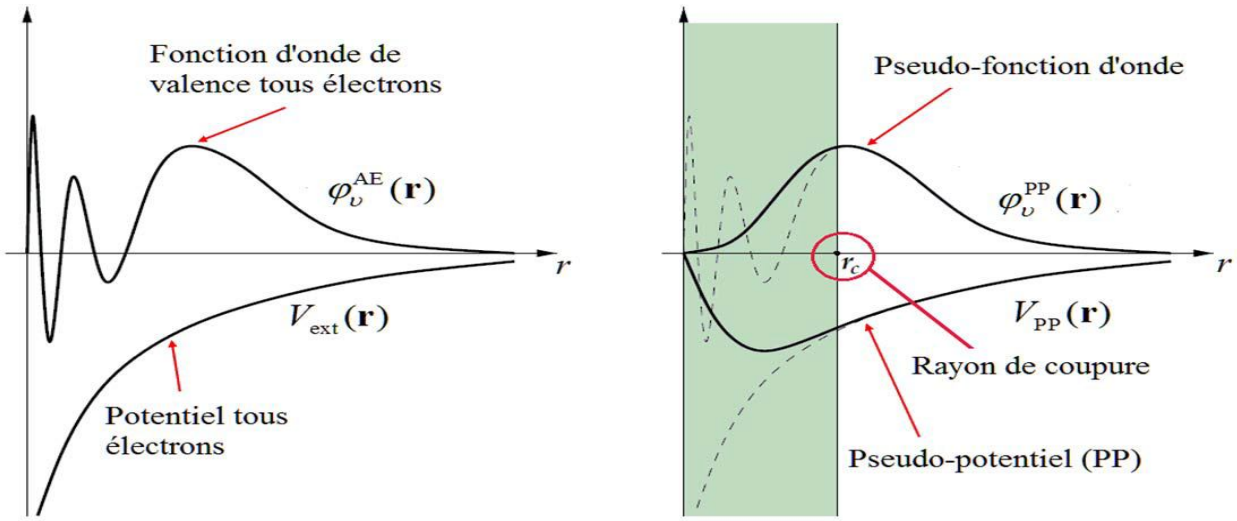


Figure 1.2: Construction de la pseudo-fonction d'onde et le pseudo-potentiel.

Conclusion

nous exposerons dans ce chapitre les bases sur lesquels repose la DFT, en discutant les différents niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger. Dans la suite, les approximations utilisées pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation seront présentées. Enfin, les fondements et différents exemples de l'approximation des pseudo-potentiels seront décrits.

La méthode des pseudo-potentiels exploite ceci en retirant les électrons de cœur du calcul et replaçant eux et le fort potentiel électrons-noyau par un potentiel doux, un pseudo-potentiel, agissant sur des pseudo-fonctions d'onde plutôt que les fonctions d'onde des électrons de valence.

Bibliographies

[1] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).

[2] E. Schrödinger, Phys. Rev. 28, 1049 (1926).

[3] M. Born and R. Oppenheimer, Annealen der Phyzik 389, 457 (1927).

[4] P.A.M.Dirac, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 26, 376 (1930).

[5] C.F. von Weizsacker, Z. Phys. 96, 431 (1935).

[6] R.P. Feynman, N. Metropolis, and E. Teller, Phys. Rev. 75, 1561 (1949).

[7] E. Teller, Rev. Mod. Phys. 34, 627 (1962).

[8] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).

[9] J.C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).

[10] D.M. Ceperley, Phys. Rev. B 18, 3126 (1978).

[11] J.P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).

[12] J.P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33, 8800 (1986).

[13] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).

[14] U.V. Barth, C.D. Gelatt. Validity of the frozen-core approximation and pseudo-potential theory for cohesive energy calculations, Phys. Rev. B 21, 2222 (1980).

[15] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).

[16] A.BECHIRI, thèse Doctorat d'état ''effets de desordre et du substrat sur la structure electronique dans les alliages semi-conducteurs III-V''.Université Mentouri Constantine.2006.

[17] A. Reuss, Angew Z. Math. Mech. 9 (1929) 49.

[18] N. Richard, Actinides et terres rares sous pression : approche pseudo potentiel, Thèse de doctorat, CEA/DAM - direction ile -de- France, 2002.

[19] M.H. Kane, K. Shalini, C.J. Summers, R. Varatharajan, J. Nause, C.R. Vestal, Z.J. Zhang, I.T. Ferguson, "Magnetic properties of bulk $Zn_{1-x}Mn_xO$ and $Zn_{1-x}Co_xO$ single crystals", J. Appl. Phys. 97 (2005), 023906.1-023906.6.

Chapitre 2

Description du code CASTEP et conditions de calcul

Introduction

L'ensemble des calcule présentes dans manuscrit ont été réalise en utilisant le code modélisation numérique appelé CASTEP (Cambridge Serial Total EnergyPackage) développe à l'origine en 1988 par Payne et al [Stewart J. Clark, Matthew D. Segall, Chris J. Pickard , Phil J. Hasnipm, Matt I. J.
pour calculer l'énergie totale d'un système donne, les fonctions d'ondes électroniques sont développés dans une base d'onde plane définie par l'utilisation des condition aux limites périodique (PBC) et le théorème de Bloch le potentiel électron ion est décrite au moyen

2.1 Le code CASTEP

Le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) est développé par le professeur M.C. Payne et commercialisé par Accelerys **[1]**. Il s'agit d'un code de calcul ab initio et il fait partie d'un ensemble de logiciels de simulation numériques nommé Material Studio (MS). La méthode des pseudo-potentiels est implantée dans ce code pour simuler les propriétés des solides à savoir : élasticité, structure cristalline, structure de bandes, la densité d'états, transfert de charges, les propriétés optiques et magnétiques…etc.

2.2 Minimisation électronique et Optimisation géométrique

Le code CASTEP utilise deux algorithmes SCF (Self-consistent field) afin de déterminer l'état fondamental électronique des systèmes étudiés; Density Mixing (DM) **[2]** et EDFT **[3]**. Nous avons utilisés l'algorithme DM puisque est le plus rapide que l'algorithme EDFT. Dans l'algorithme DM, la somme des valeurs propres électroniques est minimisée dans le potentiel fixe au lieu de la minimisation auto cohérente de l'énergie totale. La nouvelle densité électronique obtenue à la fin de la minimisation (n_{out}) et, est mélangée avec la densité initiale (n_{in}) et le processus est répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. L'optimisation de la

géométrie d'équilibre constitue souvent la première étape du calcul. L'état d'équilibre est obtenu en cherchant au même temps la structure optimisée et relaxée, celle-ci correspondant à la minimisation des forces qui s'appliquent sur chacun des atomes qui constituent le solide. Supposons un Hamiltonien *H* qui dépend d'un paramètre λ, l'énergie totale est donc :

$$E_\lambda = \langle \Psi_\lambda | \hat{H}_\lambda | \Psi_\lambda \rangle \tag{2.1}$$

Sa dérivée par rapport à λ est :

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda'} \langle \Psi_\lambda | \hat{H}_\lambda | \Psi_\lambda \rangle \big|_{\lambda'=\lambda} + \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle \tag{2.2}$$

Le principe vibrationnel implique que le premier terme s'annule et il ne reste que le deuxième terme, celui-ci représente la relation de Hellmann-Feynman **[4]** et est donné par :

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle \tag{2.3}$$

La force appliqué sur chaqu'un des atomes composant le matériau cristallin est :

$$F_I = -\frac{\partial E}{\partial R_I} = \langle \Psi | -\frac{\partial \hat{H}}{\partial R_I} | \Psi \rangle = \int d^3 r \rho(r) \frac{Z_I (r - R_I)}{|r - R_I|} + \sum_{J \neq I} Z_I Z_J \frac{(R_I - R_J)}{|R_I - R_J|^3} \tag{2.4}$$

Où $\mathbf{R}_I$ est la position du noyau I. La géométrie d'équilibre d'un solide, molécule peut être obtenue en variant toutes les positions R_I jusqu'à l'énergie soit minimale, c-à-d : $-\frac{\partial E}{\partial R_I} = 0$

Dans le code CASTEP, l'optimisation géométrique se fait par un processus autocohérent à l'aide d'un algorithme de prédiction-correction appelé BFGS (Broyden, Fletcher, Goldfarb et Shannon), une configuration initiale (données expérimentales) et des paramètres de calcul sont imposés par l'utilisateur pour initialiser le calcul. On note aussi que l'algorithme BFGS optimise la géométrie en présence de force externe telle que la pression hydrostatique.

2.3 Calcul des propriétés élastiques

2.3.1 Matériaux anisotropes : quand la contrainte est appliquée sur un monocristal, celui-ci se déforme. La loi de **Hooke** établit que la déformation est directement proportionnelle à la contrainte appliquée pour des déformations faibles, c'est-à-dire, le corps retrouve sa forme quand la contrainte est supprimée. En trois dimensions, les composantes de la déformation sont des fonctions linéaires des composantes de la contrainte. La forme généralisée de la loi de Hooke est **[5, 6,7]**:

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl}\sigma_{kl} \tag{2.5}$$

Où *i, j, k* et *l* = 1, 2, 3. Elle donne 9 équations, dont chacune comporte un second membre de 9 termes et donc $\lfloor s_{ijkl} \rfloor$ est un tenseur de rang quatre qui contient 81 constantes d'élasticité S_{ijkl} . Les composantes de la contrainte sont des fonctions linéaires des composantes de la déformation. La loi de Hooke inverse est :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} \tag{2.6}$$

Le tenseur $\lfloor C_{ijkl} \rfloor$est de rang quatre contient aussi 81 constantes de rigidité C_{ijkl} . Comme les tenseurs des contraintes des déformations sont symétriques ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ et $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$). S est appelé constante d'élasticité ou de déformabilité et à la dimension d'une $[surface]/[force]$ ou d'une $[volume]/[énergie]$. C est appelé constante de rigidité élastique ou module d'élasticité et à la dimension d'une $[force]/[surface]$ ou d'une $[énergie]/[volume]$; c'est aussi le module de Young (E). Les constantes d'élasticité S_{ijkl} et les constantes de rigidité C_{ijkl} doivent avoir les propriétés de symétrie suivantes :

$$S_{ijkl} = S_{ijlk} = S_{jikl} = S_{jilk} \quad \text{et} \quad C_{ijkl} = C_{ijlk} = C_{jikl} = C_{jilk} \tag{2.7}$$

Ces relations réduisent le nombre des composantes S_{ijkl} et des composantes C_{ijkl} indépendantes de 81 à 36. De plus, en prend en compte la symétrie dans les S_{ijkl} et les C_{ijkl}, les deux premiers indices sont résumés en un seul, variant de 1 à 6 et l'on opère de même pour les deux dernier indices. Le tableau suivant donne la correspondance entre ces indices.

Notation tensorielle	11	22	33	23-32	13-31	12-21
Notation matricielle	1	2	3	4	5	6

Le tenseur des contraintes $\lfloor \sigma_{ij} \rfloor$ devient comme suit :

$$\lfloor \sigma_{ij} \rfloor = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \rightarrow (\sigma_i) = \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{pmatrix} \tag{2.8}$$

et le tenseur des déformations $\lfloor \varepsilon_{ij} \rfloor$ devient:

$$\lfloor \varepsilon_{ij} \rfloor = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \rightarrow (\varepsilon_i) = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \frac{1}{2}\varepsilon_5 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \varepsilon_2 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_5 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 & \varepsilon_3 \end{pmatrix} \tag{2.9}$$

On introduit en même temps les facteurs 2 et 4, comme suit :

$S_{ijkl} = S_{mn}$ quand *m* et *n* ont pour valeur 1, 2 ou 3.

$2S_{ijkl} = S_{mn}$ quand *m* ou *n* a pour valeur 4, 5 ou 6. (2.10)

$4S_{ijkl} = S_{mn}$ quand *m* et *n* ont pour valeur 4, 5 ou 6.

Où : *i*, *j*, *k*, *l* = 1, 2, 3 et *m*, *n* = 1, …, 6.

Pour les C_{ijkl}, les facteurs 2 et 4 ne sont pas nécessaires; nous écrivons simplement $C_{ijkl} = C_{mn}$

Les équations précédentes permettent d'écrire la loi de Hooke sous la forme matricielle suivante:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\ S_{41} & S_{42} & S_{43} & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ S_{51} & S_{52} & S_{53} & S_{54} & S_{55} & S_{56} \\ S_{61} & S_{62} & S_{63} & S_{64} & S_{65} & S_{66} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} \tag{2.11}$$

et

$$\begin{pmatrix}\sigma_1\\ \sigma_2\\ \sigma_3\\ \sigma_4\\ \sigma_5\\ \sigma_6\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16}\\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26}\\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36}\\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46}\\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56}\\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66}\end{pmatrix}.\begin{pmatrix}\varepsilon_1\\ \varepsilon_2\\ \varepsilon_3\\ \varepsilon_4\\ \varepsilon_5\\ \varepsilon_6\end{pmatrix} \quad (2.12)$$

Avec $\varepsilon_4 = 2\varepsilon_{23}$, $\varepsilon_5 = 2\varepsilon_{13}$ et $\varepsilon_6 = 2\varepsilon_{12}$. Ces deux matrices sont reliées par $(C_{ij})^{-1} = (S_{ij})$. Les éléments de symétrie du cristal réduisent encore le nombre des constantes indépendantes S_{ij} et C_{ij} Pour un matériau monoclinique, le nombre de constantes d'élasticité Indépendantes est réduit à 13 :

$$\begin{pmatrix}\sigma_1\\ \sigma_2\\ \sigma_3\\ \sigma_4\\ \sigma_5\\ \sigma_6\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}C_{11} & C_{12} & C_{13} & & C_{15} & \\ & C_{22} & C_{23} & & C_{25} & \\ & & C_{33} & & C_{35} & \\ & & & C_{44} & & C_{46}\\ & & & & C_{55} & \\ & & & & & C_{66}\end{pmatrix}.\begin{pmatrix}\varepsilon_1\\ \varepsilon_2\\ \varepsilon_3\\ \varepsilon_4\\ \varepsilon_5\\ \varepsilon_6\end{pmatrix} \quad (2.13)$$

3.2.2 Modules isotropes d'élasticité : caractérise l'invariance des propriétés élastiques d'un matériau par rapport à la direction cristallographique.

- Module de Young (E): défini comme le rapport contrainte (σ)/déformation (ε) dont la contrainte est appliquée en une seule direction, $E = \sigma / \varepsilon$. Pour le système monoclinique, le module de Young dans les trois directions x, y et z est :

$$\begin{cases}E_X = S_{11}^{-1}\\ E_Y = S_{22}^{-1}\\ E_Z = S_{33}^{-1}\end{cases} \quad (2.14)$$

- Coefficient de Poisson (ν) : Le coefficient de Poisson ν caractérise la variation de la largeur perpendiculaire à la direction d'une tension appliqué par rapport à celle de la

longueur. Selon les notations de la figure donnée ci-dessous, le coefficient de Poisson est définit par :

$$\nu = \frac{(l_0 - l)/l_0}{(L - L_0)/L_0} = -\frac{\Delta l / l_0}{\Delta L / L_0} = -\frac{\varepsilon_{22}}{\varepsilon_{11}} \tag{2.15}$$

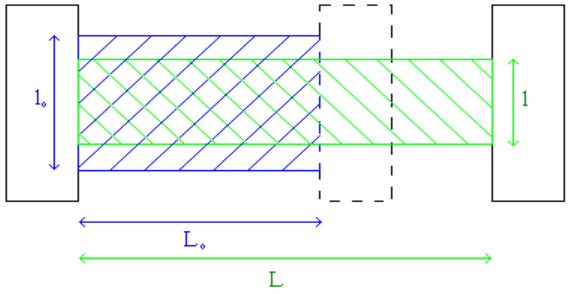


Figure 2.1: Un matériau soumis à une tension unidimensionnelle **[8]**

-Module de cisaillement (G) : Pour un simple cisaillement, la déformation est définie par le changement d'angle θ associe à la face de ce corps (voir fig.2.2), pour de petit déplacement on trouve, $\theta = w/l = \tan\theta \approx \theta$, et la loi de Hooke s'écrit :

$$\sigma = G \cdot (w/l) = G.\theta \tag{2.16}$$

Le module de cisaillement ou de rigidité G est le rapport entre la contrainte de cisaillements appliqués et l'angle de déformation: $G = \sigma / \theta$

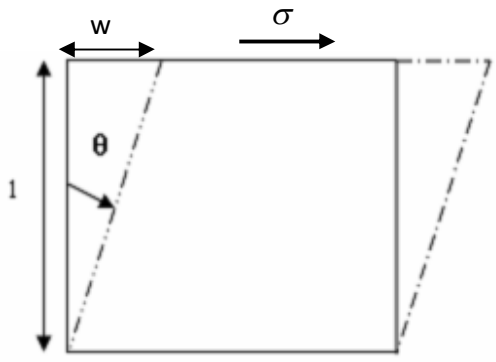


Figure 2.2 : Illustration d'un essai de cisaillement.

-Module de compression (B) : Il mesure la résistance à une modification du volume due à des force extérieures comme la pression hydrostatique (p) dans les solides, le module de compression Best définit par :

$$B = -V\frac{dp}{dV} \tag{2.17}$$

-Les conditions de stabilité mécanique à P=0GPa pour le système monoclinique sont :

$$C_{ii} > 0, i = 1,2,3,4,5,6$$

$$\left[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2\left(C_{12} + C_{13} + C_{22}\right)\right] > 0 \tag{2.18}$$

$$\left(C_{33}C_{55} - C_{35}^2\right) > 0, \left(C_{44}C_{66} - C_{46}^2\right) > 0, \left(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}\right) > 0$$

$$\left[C_{22}\left(C_{33}C_{55} - C_{35}^2\right) + 2C_{23}C_{25}C_{35} - C_{23}^2C_{55} - C_{25}^2C_{33}\right] > 0$$

Pour calculer les constanes C_{ij}, le code CASTEP utilise la méthode (finite strain method), C.-à-d., on fixe les déformations (strain) appliquées et on calculs les contraintes résultantes, par conséquent, les coefficients élastiques peuvent être alors déterminés. **[1] [2] [3]**

2.4 Obtention de la Structure de bandes

L'importance de calculer la structure de bandes est de déterminer le type du matériau, c-à-d, le matériau se comporte comme un isolant, semi-conducteur, semi-métal ou métal. la structure de bandes des solides révèle les valeurs propres associées aux bandes de conduction et de valence suivant des directions spécifiques dans la zone de Brillouin d'une structure particulière de cristal. Par définition, le gap d'énergie est la différence entre la valeur maximale d'énergie de la bande de valence supérieure et la valeur minimale de la bande de conduction inférieure. Cette information va classer le matériau pour une éventuelle application technologique. Les étapes de calcul de la structure de bandes (variation de l'énergie en fonction de k) sont : un calcul SCF d'énergie à un point pour une pression fixe (single-point energy calculation) est d'abord effectué pour déterminer la densité de l'état fondamental. Ceci fixe la forme de l'Hamiltonien de Kohn-Sham, qui est résolu pour donner les valeurs propres de Kohn-Sham correspondantes; le calcul est effectué sur un chemin (path) de grand nombre de points-k suivant des directions spécifiques dans la zone de Brillouin. Pour les systèmes périodiques, l'énergie d'une bande varie en fonction de k. Les minima et maxima

énergétiques de chaque bande se trouvent généralement sur les points et les axes de haute symétrie du réseau réciproque. La structure de bandes électroniques est obtenue en reliant pour chaque point k la valeur propre associée à une bande donnée. On obtient ainsi une courbe $E = f(dk)$ avec dk la distance séparant les différents points-k. Un exemple de sélection du chemin sur le quel est calculé la structure de bandes est donné sur la figure (2.3) pour une structure orthorhombique [**9**]. Les points **k** de haute symétrie associées à la ZB du réseau orthorhombique sont : Γ (0. 0. 0), Z (0. 0 .0 ,5), T (- 0,5 .0 . 0,5), Y (-0,5. 0. 0), S (0. 0,5. 0) et U (0. 0,5 .0, 5).

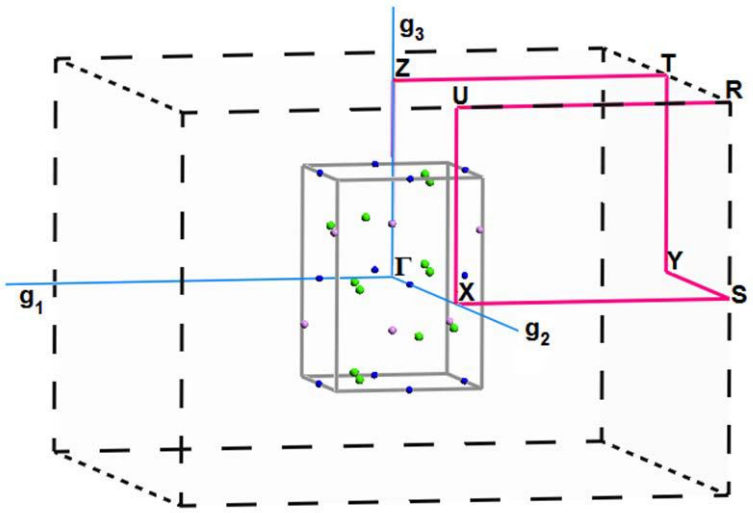


Figure 2.3 : Première zone de Brillouin pour le réseau orthorhombique (Pbnm) et les points-k de haute symétrie. (g1, g2 et g3 sont les vecteurs du réseau réciproque).

2.5 Calcul de la densité d'états

Les courbes de densité d'états totale (TDOS : Total Density of States) ou de densité d'états électroniques partielles (PDOS : Partial density of states) sont obtenues grâce à un outil d'analyse des résultats. La TDOS se présente sous forme d'histogramme ; le nombre d'états en fonction de l'énergie. Les PDOS sont réalisées par projection des orbitales mono électroniques sur une base d'orbitales atomiques localisées autour des différents noyaux de la maille et sont basées sur l'analyse des populations de Mulliken **[10]**. Les PDOS permettent d'obtenir une identification approximative du type d'orbitales constituant chaque bande (s, p, d, ou f) des atomes constitutifs du système. Pour une bande n, la densité d'états est :

$$N_n(E) = \int \frac{dk}{4\pi} \delta(E - E_n(k)) \tag{2.19}$$

Où $N_n(E)$ décrit la dispersion de la bande donnée et l'intégrale est déterminée sur toute la zone de Brillouin. L'intégrale de $N_n(E)$de moins l'infini au niveau de Fermi donne le nombre total d'électrons dans la maille unitaire.

2.6 Calcul des charges

La compréhension du phénomène de transfert de charge entre les atomes constituant le cristal est important en chimie-physique. Le calcul des charges se fait généralement par une analyse de la population électronique dite de Mulliken **[11]**. Dans le code CASTEP l'analyse de la population de Mulliken est effectuée en utilisant une projection des états d'ondes planes sur une base localisée en utilisant une technique décrite par Sanchez-Portail en 1995 **[12]**. L'analyse de la population des états projetés résultante est ensuite effectuée en utilisant le formalisme de Mulliken. Cette technique est largement utilisée dans l'analyse des calculs de structure électronique réalisées avec des jeux de base LCAO.

2.7 Conditions et paramètres de calcul

Pour calculer les propriétés structurales, élastiques et électroniques du composé $BaIn_2P_2$ à T=0K pour une pression hydrostatique variant de 0GPa à 20GPa avec un pas de 5GPa, nous avons utilisé la fonctionnelle d'échange-corrélation l'approximation de la LDA et GGA. Pour le traitement de l'interaction électron-ion, nous avons choisi pour chaque élément les pseudos potentiels ultra doux de Vanderbilt extraits de la bibliothèque de Materials Studio. Les états de valence des différents atomes considérés dans notre calcul sont: Ba : $5s^2 5p^6 6s^2$; P :$3s^2 3p^3$; In :$4d^{10} 5s^2 5p^1$. Les critères de convergence utilisés ici sont : convergence de l'énergie est de l'ordre 5.10^{-6}eV/atome; Tolérance des forces maximales est 0,01 eV/Å ; convergence du stress maximal est 0,02 GPa, convergence du déplacement maximal est 5.10^{-4} Å, l'énergie de coupure était fixe à 310 eV. L'échantillonnage de la ZB un maillage de (2 × 5 × 2) .Pour les calculs des densités d'états totales et partielles, la IZB a été échantillonnée avec un maillage de (5×12×4).

Conclusion

Les codes de calcul dans tous les domaines et spécialement l'état de la matière, solide liquide ou gaz ont étaient mise en service ces deux ou trois dernières décennies. Devenus de plus en plus sophistiqués pour décrire plus précisément l'interaction des phases. Ces utilisent les méthodes Ab initio ou le premier principe, utilisant les constantes atomiques pour résoudre l'équation de Schrödinger. La DFT (densité fonctionnelle théorie) implantée dans ces codes c'est imposée comme meilleur méthode, pour le calcul quantique de la structure électronique de la matière.

Bibliographies

[1] D.Vanderbilt,Phys. Rev.B.41(1990)7892], [M. C . payen, M. P. Teler, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, "Iltrative Minimisation Techniques for Ab-Initio Total Ennery Calculassions: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients", Rev. Mod. Phys.,64, 1045-1097 (1992).

[2] G.Kresse, J. Furthmuller, Phys. Rev. B**,** 54 (1996) 11169.

[3] N. Marzari, D. Vanderbilt, M. C. Payne, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 1337.

[4] C. Fiolhais, F. Nogueira and M. Marques, A Primer in Density Functional Theory (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany 2003).

[5] J.F. Nye, Propriétés Physiques Des Cristaux Paris, 1961., Dunod,

[6] C. Kittel, Physique de l'état solide, 7^{e} édition. Dunod, Paris, 1998.

[7] R.E. Newnham, Properties of Materials: Anisotropy, Symmetry, Structure, Oxford Press University, London, 2005.

[8] A.BDJAOUI. Thèse de magister d'etat ''Contribution à l'étude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés AlX (X=N, P et As)''. Université Ferhat Abbas de Sétif.2011

[9] H. KHELIFA, Thèse de Doctorat d'etat ''Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques descomposés antiperovskites de type XNCa3 ''. Université Ferhat Abbas de Sétif.2013

[10] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 23, (1955) 1833

[11] D. Sanchez-Portal, E. Artacho, J. M. Soler, *Solid State Commun.* 95 (1995) 685.

[12] D.M. Ceperley, B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 566.

Chapitre3

Propriétés structurelles du composé $BaIn_2P_2$

3.1 Introduction

La structure cristalline (ou structure d'un cristal) donne l'arrangement des atomes dans un cristal. Ces atomes se répètent périodiquement dans l'espace sous l'action des opérations de symétrie du groupe d'espace et forment ainsi la structure cristalline. Cette structure est un concept fondamental pour de nombreux domaines de la science et de la technologie. Elle est complètement décrite par les paramètres de maille du cristal, son réseau de Bravais, son groupe d'espace et la position des atomes dans l'unité asymétrique la maille.

3.2 Structure cristalline

Le composé $BaIn_2P_2$ possède une structure monoclinique de groupe d'espace $P2_1/m$ (*Numéro* 11), dans la maille conventionnelle on distingue quatre formules chimiques du composé $BaIn_2P_2$ (Z=4) **[1].** La structure cristalline de $BaIn_2P_2$ est représentée sur la **Figure 3.1.**

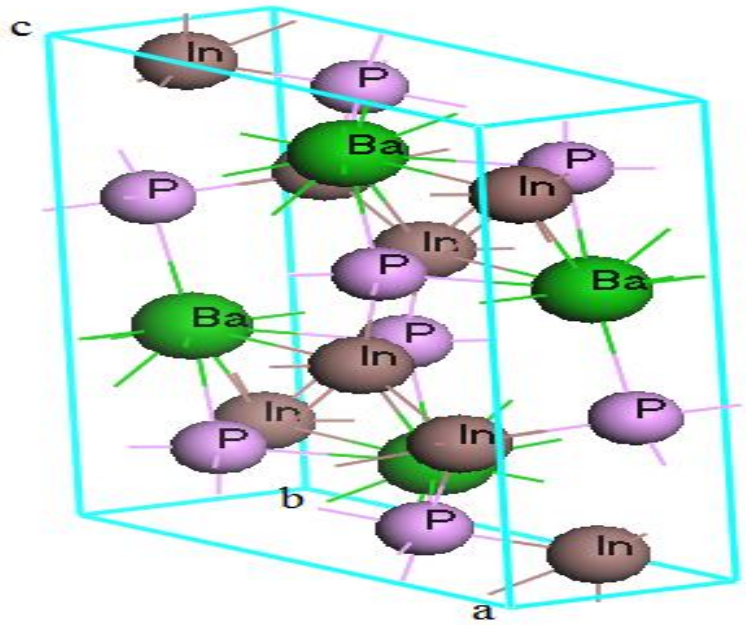


Figure 3.1 : La structure cristalline de $BaIn_2P_2$.

Dans cette structure, il existe deux positions atomiques inéquivalentes pour les atomes de baryum, Ba1 et Ba2; Quatre positions atomiques inéquivalentes pour les atomes d'indium, In1, In2, In3 et In4; et quatre positions atomiques inéquivalentes pour les atomes phosphores, P1, P2, P3 et P4 ; tous les atomes occupent le site Wyckoff 2e (x, 0.25, z). De plus, la cellule unitaire est caractérisée par 24 paramètres structurels: trois constantes de réseau (a, b et c), un angle β et vingt coordonnées internes (x_i et z_i), donc, l'énergie de ce matériau dépend de toutes ces paramètres et par conséquent, une optimisation géométrique avec relaxation des positions atomiques demande un temps de calcul considérable et moyens informatiques performants. Les valeurs expérimentales dans les conditions P= 1atm et T= 90 K d'après la référence **[1]** sont données dans le **Tableau 3.1.**

3.3 Optimisation géométrique

La structure à l'état d'équilibre qui corresponde à l'énergie minimale, a été obtenue par optimisation géométrique avec relaxation des atomes par le code CASTEP en utilisant les deux approximations GGA et LDA. Le processus d'optimisation et de relaxation est simple, il consiste comme première étape à insérer les données expérimentales (*a*, b, *c*, β, espace de groupe, coordonnées des atomes,…) ; la deuxième étape est de fixer la valeur de la pression désiré et les critères de convergence (énergie, k-points, contraintes, déplacement,…) ; la troisième étape est réservée à la configuration de la machine (nombre de processeurs, RAM, calcul parallèle,…) ; et finalement lancement du calcul, celui-ci arrête quand tous les critères de convergences soient vérifiés. Les résultats d'optimisation et de relaxation à P=0GPa et T=0K, y compris les constantes de réseau (a_0 ,b_0, c_0), l'angle β_0, le volume V_0 et les 20 coordonnées internes (x_0 , z_0) ont été reportés dans les tableaux suivants :

	$a_0(\acute{A})$	$b_0(\acute{A})$	$c_0(\acute{A})$	β (°)	$V_0(\acute{A}^3)$
GGA	9.938	4.197	12.969	95.788	538.21
LDA	9.807	4.191	12.803	96.039	523.427
Expérimental	9.965	4.178	12.983	95.326	538.34

Tableau 3.1: Constantes de réseau cristallin à d'équilibre.

atome	xi (exp.)	x_i (GGA)	x_i (LDA)	z_i (exp.)	z_i (GGA)	z_i (LDA)
Ba1	0.552	0.551	0.558	0.844	0.843	0.844
Ba2	0.158	0.159	0.161	0.410	0.410	0.410
In1	0.448	0.449	0.447	0.595	0.596	0.594
In2	0.954	0.952	0.954	0.836	0.834	0.832
In3	0.813	0.811	0.806	1.032	1.032	1.035
In4	0.228	0.227	0.228	0.717	0.716	0.714
P1	0.796	0.793	0.796	0.832	0.831	0.832
P2	0.609	0.611	0.609	0.605	0.607	0.610
P3	0.078	0.076	0.075	0.662	0.660	0.657
P4	0.324	0.326	0.334	0.911	0.911	0.910

Tableau 3.2: Coordonnées atomiques optimisées à P=0GPa.

***Comparaison des résultats* :** Pour choisir la bonne approximation (LDA ou GGA), nous avons comparés les résultats de calcul fournis par ces approximations avec les résultantes expérimentaux en utilisant la relation suivante :

$Er(\%) = (\,|\text{Valeur calculée -Valeur expérimentale}\,|\times 100)/(\text{Valeur expérimentale})$. Le calcul des incertitudes relatives est donné dans le tableau suivant:

Approximation	$\Delta a/a$ (%)	$\Delta b/b$ (%)	$\Delta c/c$ (%)	$\Delta\beta/\beta$ (%)
GGA	0.27	0.43	0.11	0.48
LDA	1.58	0.30	1.38	0.74

Tableau 3.3: Erreurs relatives dans les deux cas LDA et GGA.

D'après les **Tableau 3.1, 3.2** et **3.3**, nous déduisons que nos résultats sont comparables avec les données expérimentales, les coordonnées des atomes sont aussi en excellent accord avec résultats expérimentaux. On peut remarquer de ces tableaux que les valeurs calculées en utilisant GGA sont les plus proches aux valeurs expérimentales, le volume d'équilibre obtenu par GGA est très proche du volume expérimental, de ce fait, en utilisant GGA pour étudier l'effet de la pression sur les paramètres structurels.

3.4 Effet de la pression hydrostatique

La pression hydrostatique peut affecter de façon significative les propriétés physiques des matériaux. L'une des manifestations les plus évidentes de l'effet de l'application de la pression hydrostatique sur un matériau est la diminution ou l'augmentation de son volume. Par conséquent, nous avons calculé les variations induites par la pression sur les paramètres structurels. Pour ce faire, une compression hydrostatique a été appliquée à la cellule unitaire de $BaIn_2P_2$ dans une plage de pression variant de 0 à 20 GPa de pas égale 5 GPa, et à chaque pression, une optimisation complète des paramètres structuras a été réalisée, la **Fig. 3.1** montre l'évolution des constantes de réseau normalisées (a / a_0, b / b_0 et c/ c_0), le volume normalisé (v/v_0) et l'angle normalisé (β/β_0) en fonction de la pression. Les points indiquent les résultats calculés pour les pressions données, alors que les lignes représentent des ajustements polynomiaux aux résultats. Nous avons ajusté ces quantités en utilisant une expression polynomiale sous la forme suivante: $X(P)/X_0 = 1+\beta_X P+\sum_{n=2}^{4} K_n P^n$ avec X représente la constante du réseau à une pression P, et X_0 est la valeur correspondante à pression nulle.

Lorsque la pression varie de 0 à 20 GPa (voir figure 3.2), les constantes de réseau (a, b, c) et le volume unitaire (v) diminuent avec la pression par contre l'angle β augmente avec la pression. Les constantes a, b et c diminuent d'environ 10%, 5% et 9%, respectivement. Par conséquent, l'axe *a* est le plus compressible sous pression externe, et l'axe b est le moins compressible.

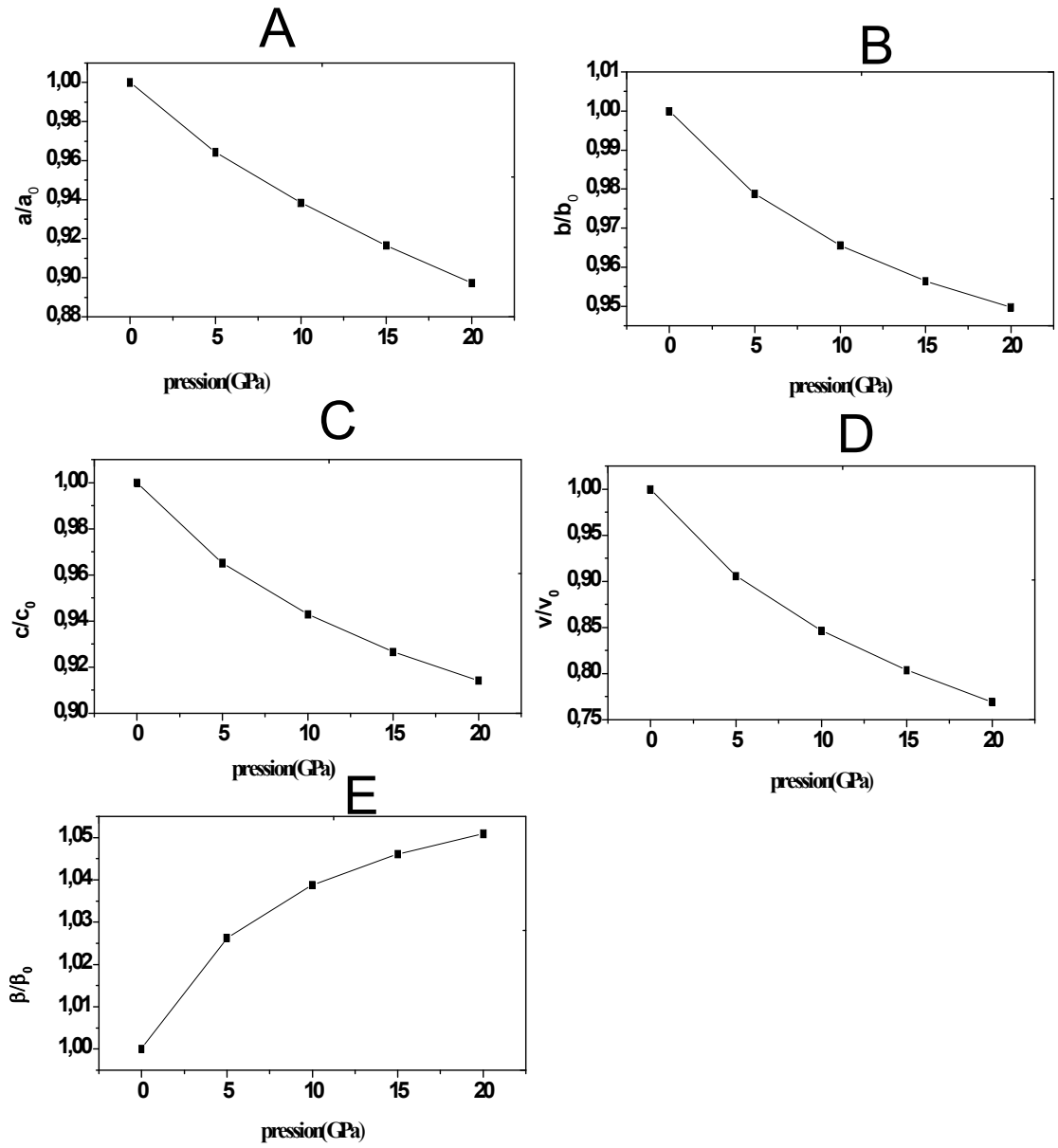


Figure 3.2 : Effet de la pression sur des paramètres de réseau calculés (X / X_0).

3.5 L'équation d'état de Murnaghan

L'équation d'état de Murnaghan, traduit la relation entre l'énergie et les variations du volume d'un corps quand il est soumis à une pression externe. L'équation d'état de Birch-Murnaghan est donnée par **[2]**:

$$E(V) = E_0 - \frac{V_0 B_0}{B_0' - 1} + \frac{B_0 V}{B_0'}\left[\frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B_0'}}{B_0' - 1} + 1\right] \quad (3.1)$$

Où E_0, V_0, B_0 et B_0' sont respectivement, les valeurs à l'équilibre de l'énergie totale, du volume, du module de compression et de la dérivée du module de compression par rapport à la pression. La relation entre le volume et la pression est donnée par :

$$V = V_0\left[1 + \frac{B_0' P}{B_0}\right]^{\frac{1}{B_0'}} \quad (3.2)$$

Le module de compression B est déterminé par:

$$B = V\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (3.3)$$

La variation de l'énergie totale en fonction du volume est illustrée sur la **Figure 3.3.**

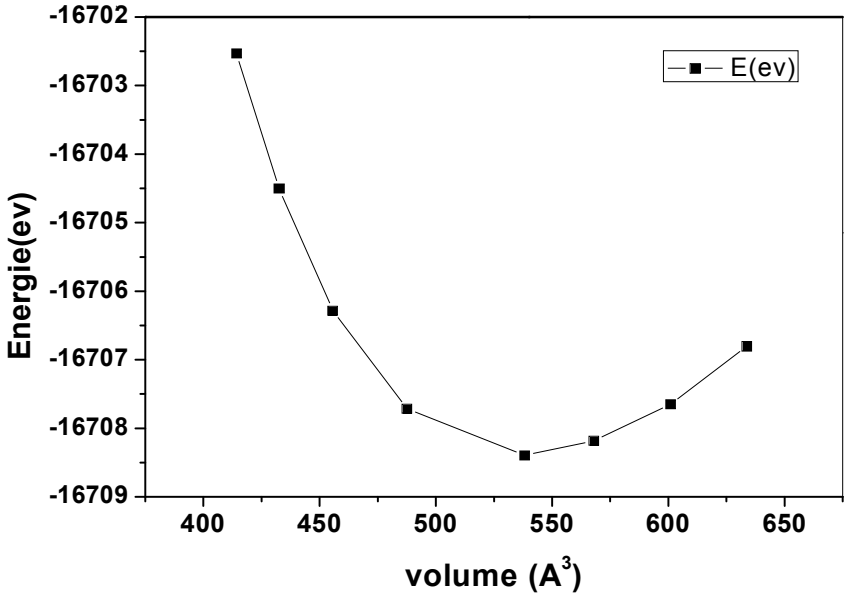


Figure 3.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume.

Le volume à l'équilibre, le module de compression et sa dérivée sont déterminés après ajustement de l'énergie totale $E(V)$ obtenue à partir des optimisations faites dans les différentes pressions (0, 5, 10, 15 et 20GPa). La valeur obtenue du module de compression est B=40.15 GPa et de sa dérivée par rapport à la pression est B′=4.60 GPa. Nous avons constaté que la valeur estimée du module de compression, pour $BaIn_2P_2$ est en bon accord avec celle obtenue à partir des constantes élastiques C_{ij} (voir chapitre4).

3.6 Conclusion

Grace à technique du pseudo-potentiel et la méthode de la basse des ondes planes en utilisant le code CASTEP et cela dans le cadre de la DFT, nous avons étudié les propriétés structurelles en utilisant les deux approximations (GGA et LDA) à T=0 K et sous l'effet de pression, de 0 à 20GPa avec pas de 5 GPa. Nous avons constaté que nos résultats structurales de l'état d'équilibre (a, b, c, β, v*)* sont comparables aux mesures expérimentales existantes.

Bibliographies

[1] J. F. Rauscher, C.L. Condron, T. Beault, S. M. Kauzlarich, N. Jensen, P. Klavins, S. MaQuilon, Z. Fisk, M.M. Olmstead, Acta Cryst.C 65 (2009) 69.

[2] F.D. Murnagham, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 30, 244 (1944).

Chapitre 4

Propriétés élastiques et électroniques du composé $BaIn_2P_2$

4. 1 Introduction

Les propriétés élastiques des matériaux solides ont une signification considérable en science et en technologie. Leur mesure apporte des informations concernant les forces liant les atomes ou les ions constituant un solide, les informations qui sont fondamentales pour l'interprétation et la compréhension de la nature des liaisons chimiques dans l'état solide. L'élasticité est une propriété générale des matériaux solides qu'est fut énoncée par Hooke en 1660 " ut tensio sic vis " : la déformation est proportionnelle à l'effort appliqué, la proportionnalité qu'existe entre l'effet (la déformation) et la cause (la contrainte). Cette proportionnalité comporte que l'effet disparaît si la cause cesse.

4. 2 Propriétés élastiques

4. 2. 1 Elasticité des monocristaux

Tout d'abord, nous allons discuter les propriétés élastiques du monocristal du matériau considéré. Un cristal de structure monoclinique est caractérisé par 13 constantes élastiques indépendantes. Les constantes C_{11}, C_{22} et C_{33} représentent la rigidité du matériau lorsqu'une contrainte uni-axiale est appliquée le long des axes principaux X, Y et Z respectivement. C_{44} mesure le module d'élasticité de cisaillement selon l'axe des Y dans le plan Z; C_{55} mesure le module d'élasticité de cisaillement le long de l'axe Z dans le plan X. Puisque C_{66} représente le cisaillement le long de l'axe des X dans le plan Y. Pour calculer ces constantes nous avons optimisé la structure de $BaIn_2P_2$ à P=0GPa en utilisant les fonctionnelles LDA et GGA, les résultats sont résumés dons le **Tableau 4. 1**.

	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{16}	C_{23}	C_{26}	C_{36}	C_{45}
GGA	73	100	90	20	22	48	37	22	-11	14	-6	-11	-2
LDA	83	102	92	23	26	57	33	25	-13	20	-8	-5	-8

Tableau 4. 1: Les 13 constantes élastiques C_{ij} à P=0GPa.

Les constants élastiques de $BaIn_2P_2$ pour les pressions 5, 10, 15 et 20 GPa sont listés dans le **Tableau 4. 2**. Pour calculer ces constantes aux différentes pressions, nous avons fait des optimisations de la structure de $BaIn_2P_2$ pour les pressions concernées.

P	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{16}	C_{23}	C_{26}	C_{36}	C_{45}
5	95	127	122	29	31	59	62	39	-13	34	-5	-13	-1. 1
10	115	149	154	38	39	66	85	55	-12. 6	53	-3. 5	-10	-0. 68
15	132	167	178	46	46	69	107	73	-12	73	-1. 7	-7	-0. 13
20	147	180	198	52	50	71	128	89	-10	96	-0. 1	-5	1. 0

Tableau 4. 2: Constantes C_{ij} (GPa) en fonction de la pression (cas GGA).

A partir du **Tableau 4. 1** et **4. 2**, nous soulignons les observations suivantes:

- $C_{22} > C_{33} > C_{11}$ ce qui signifie que la rigidité contre la déformation le long de la direction Y est plus élevée que le long des directions Z et X. Ceci confirme le résultat obtenu dans l'analyse structurale de la dépendance de pression des paramètres *a*, *b* et *c*
- C_{44} et C_{55} sont petits que C_{66}, cela indique que la résistance au cisaillement le long des directions (Y, Z) sur les plans (Z, X) est faible que le long de la direction X sur le plan Y.
- C_{44}, C_{55}, C_{66} sont plus petits que C_{22}, C_{33} et C_{11}, ce qui indique ce matériau est plus résistant au changement de volume que celui de forme.
- Nous observons des comportements différents des constantes C_{ij} en fonction de la pression. Il est clair que tous les C_{ij} augmentent avec la pression, mais avec des sensibilités différentes; C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{12}, C_{13}, C_{23}, C_{44}, C_{55} et C_{66} sont plus sensibles à la pression, tandis que C_{46}, C_{25}, C_{15} et C_{35} varient peu avec la pression.

Les conditions de la stabilité mécanique à P=0GPa du cristal monoclinique sont **[1]:**

$$C_{ii} > 0, i = 1,2,3,4,5,6 \quad (4.1)$$

$$\left[C_{11}+C_{22}+C_{33}+2\left(C_{12}+C_{13}+C_{22}\right)\right]>0 \quad (4.\ 2)$$

$$\left(C_{33}C_{55}-C_{35}^{2}\right)>0,\left(C_{44}C_{66}-C_{46}^{2}\right)>0,\left(C_{22}+C_{33}-2C_{23}\right)>0 \quad (4.\ 3)$$

$$\left[C_{22}\left(C_{33}C_{55}-C_{35}^{2}\right)+2C_{23}C_{25}C_{35}-C_{23}^{2}C_{55}-C_{25}^{2}C_{33}\right]>0 \quad (4.\ 4)$$

$$\left\{\begin{matrix}2[C_{15}C_{25}(C_{33}C_{12}-C_{13}C_{23})+C_{15}C_{35}(C_{22}C_{13}-C_{12}C_{23})\\+C_{25}C_{35}(C_{11}C_{23}-C_{12}C_{13})]-[C_{15}^{2}(C_{22}C_{33}-C_{23}^{2})\\+C_{25}^{2}(C_{11}C_{33}-C_{13}^{2})+C_{35}^{2}(C_{11}C_{22}-C_{12}^{2})]+C_{55}g\end{matrix}\right\}>0 \quad (4.\ 5)$$

$$g=C_{11}C_{22}C_{33}-C_{11}C_{23}^{2}-C_{22}C_{13}^{2}-C_{33}C_{12}^{2}+C_{12}C_{13}C_{23} \quad (4.\ 6)$$

Il a été trouvé que les constantes élastiques C_{ij} de $BaIn_2P_2$ satisfont ces critères, par conséquent, le cristal est mécaniquement stable.

4. 2. 2 Cas d'un poly cristal

En général, il est difficile de préparer des échantillons dans des conditions monophasées. Ainsi, selon les approximations de Voigt-Reuss-Hill, le module de compression B et le module de cisaillement G sont déterminés pour les agrégats polycristallins. D'autres propriétés peuvent être calculées à partir de ces deux grandeurs, telles que, le module d'Young E et le rapport de Poisson υ, en utilisant des constantes élastiques monocristallines C_{ij}. Dans l'approximation V R H, on tire les expressions suivantes **[1]**:

$$\left\{\begin{matrix}\mathrm{B_H}=(\mathrm{B_V}+\mathrm{B_R})/2\\\mathrm{G_H}=(\mathrm{G_V}+\mathrm{G_R})/2\end{matrix}\right. \quad (4.\ 7)$$

Le module d'Young et le rapport de Poisson, sont donnés par **[2]**:

$$\left\{\begin{matrix}\mathrm{E}=9\mathrm{BG}(3\mathrm{B}+\mathrm{G})^{-1}\\\upsilon=\frac{1}{2}(3\frac{\mathrm{B}}{\mathrm{G}}-2)(3\frac{\mathrm{B}}{\mathrm{G}}+1)^{-1}\end{matrix}\right. \quad (4.\ 8)$$

Leurs résultats sont présentés dans le **Tableau 4. 3** à P = 0 GPa en utilisant les approximations de Voigt, Reuss et Hill.

Approximation	B_v	B_R	B_H	G_V	G_R	G_H	E(Gpa)	υ	B/G
GGA	45. 6	40. 8	43. 2	30. 8	26. 2	28. 51	70. 11	0. 23	1. 52
LDA	48. 04	44. 59	46. 32	34. 61	29. 75	32. 18	78. 39	0. 22	1. 44

Tableau 4. 3: Paramètres élastiques dans l'état polycristallin.

On peut voir que: le module B à 0 GPa est en bon accord avec celui obtenu à partir du fit avec l'équation d'état de Murnaghan. Cela pourrait être une estimation de la fiabilité de nos calculs. Selon Pugh **[3]**, Si la valeur du rapport B/G est supérieure à la valeur critique 1, 75, le matériau serait ductile ; Autrement, il serait fragile. Notre valeur obtenue est de 1,52 à 0 GPa qui est inférieure à 1,75. Cela suggère que $BaIn_2P_2$ est un matériau fragile.

4. 3 Propriétés électroniques

4. 3. 1 La zone de Brillouin

En physique du solide, la première zone de Brillouin est définie comme la maille primitive dans l'espace réciproque. Elle est définie par la même méthode que la maille de Wigner-Seitz dans le réseau de Bravais, et s'identifie à celle-ci dans l'espace réciproque. La structure de la bande a été calculée selon des lignes spéciales reliant les points de symétrie suivants dans la zone de Brillouin (voir **Fig. 4. 1**): Z (0. 0. 0,5), G (0. 0. 0), Y (0. 0,5. 0), A (- 0,5. 0,5. 0),B (- 0,5. 0. 0), D (-0,5. 0. 0,5), E (-0,5. 0,5. 0,5) et C (0. 0,5. 0,5) (les coordonnées sont données en termes de vecteurs unitaires du réseau réciproque). Le chemin de couleur rouge est celui que nous allons utiliser pour tracer la structure de bande, c. -à-d. E=f(k).

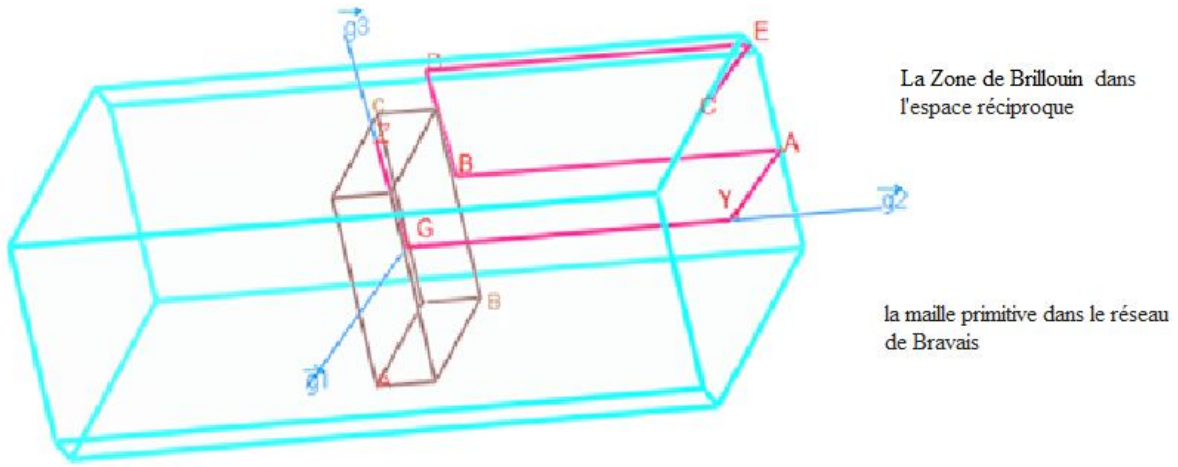


Figure 4. 1: La Zone de Brillouin du composé $BaIn_2P_2$.

4. 3. 2 La structure de bande

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde (E=f(k)). Ces bandes sont donc représentées dans 1'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin sont traitées. Nous avons étudié la structure de bande du composé $BaIn_2P_2$ en utilisant l'approximation GGA et LDA avec les paramètres de maille optimisées à P=0GPa (voir chapitre 3). Les résultats obtenus pour les valeurs des gaps E_g sont indiqués sur les **Figures 4. 2** (cas GGA) et **4. 3** (cas LDA).

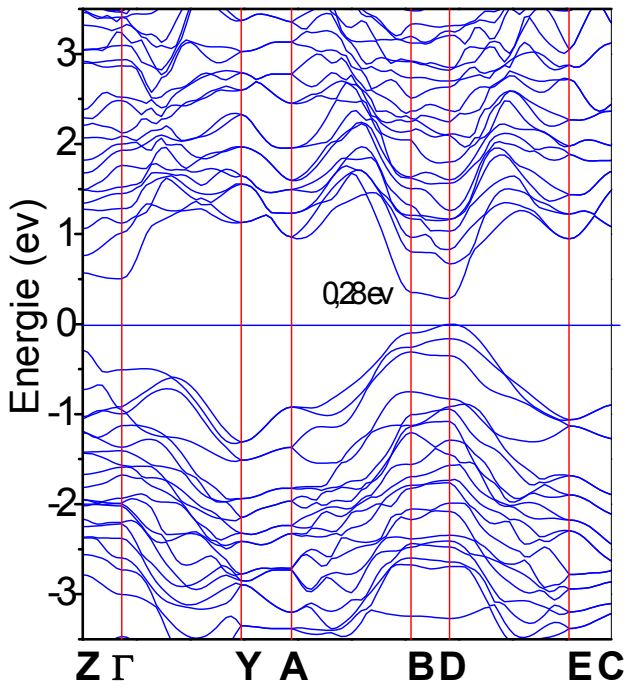


Figure 4. 2: La structure de bande du composé $BaIn_2P_2$ (cas GGA).

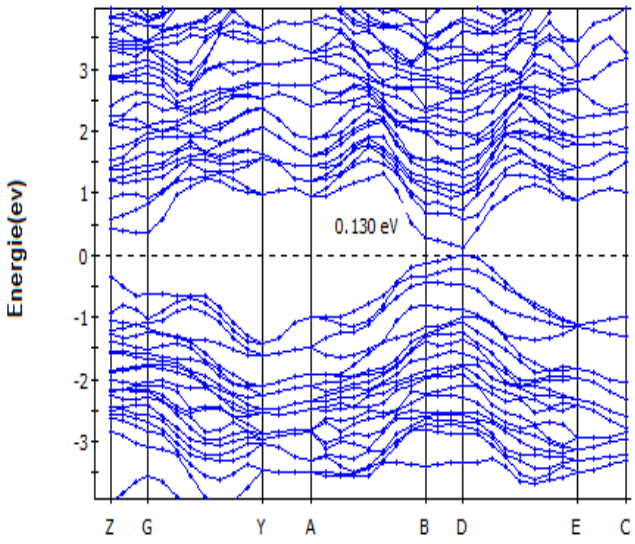


Figure 4. 3: La structure de bandes du composé $BaIn_2P_2$ (cas LDA).

Le gap fondamental (différence d'énergie entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction) est direct et suivant la direction D-D, la valeur de Eg en utilisant LDA est 0,130 eV, et celle en utilisant GGA est égale à 0,28 eV. Le gap calculé est d'un caractère direct parce que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se produisent au même point D, dans la zone de Brillouin en particulier. On note que le gap calculé avec les approximations LDA et GGA sont en générale plus petit d'environ 30% à 50% que les valeurs mesurées **[4]**. Par conséquent, le gap réel de $BaIn_2P_2$ devrait être dans l'ordre de 0,4 eV, et la phase Zintl $BaIn_2P_2$ peut être classée comme un semi-conducteur de bande interdite étroite.

4. 3. 3 La densité d'états électronique

Pour avoir une idée générale sur l'origine de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états totale (TDOS) (états/eV/maille élémentaire) et partielle (PDOS) (états /eV/atome) du composé $BaIn_2P_2$ en utilisant l'approximation GGA. Les spectres des densités d'états sont représentés dans de la **Fig. 4. 4**

La bande de valence (E < 0) pour les énergies considérées est divisée en trois structures:

- La première structure est centrée à environ -10 eV et correspond aux états P (3s), une petite contribution des liaisons d'hybridation In (5s, 5p) et des états Ba (6s).
- La seconde région se situe entre -6,25 et -3,75 eV, elle est formée par les états In (5s, 5p) et une petite contribution des états P (3p).
- La troisième structure se situe entre -3,75 eV et 0 ,0 eV (niveau de Fermi E_F), ce qui est principalement dû aux états P (3p) et In (5p) et une faible contribution de Ba (5d).
- Le groupe de bandes de conduction, qui est indexé C, contient un mélange des états vides : P (3p), In (5s, 5p) et Ba (5d).

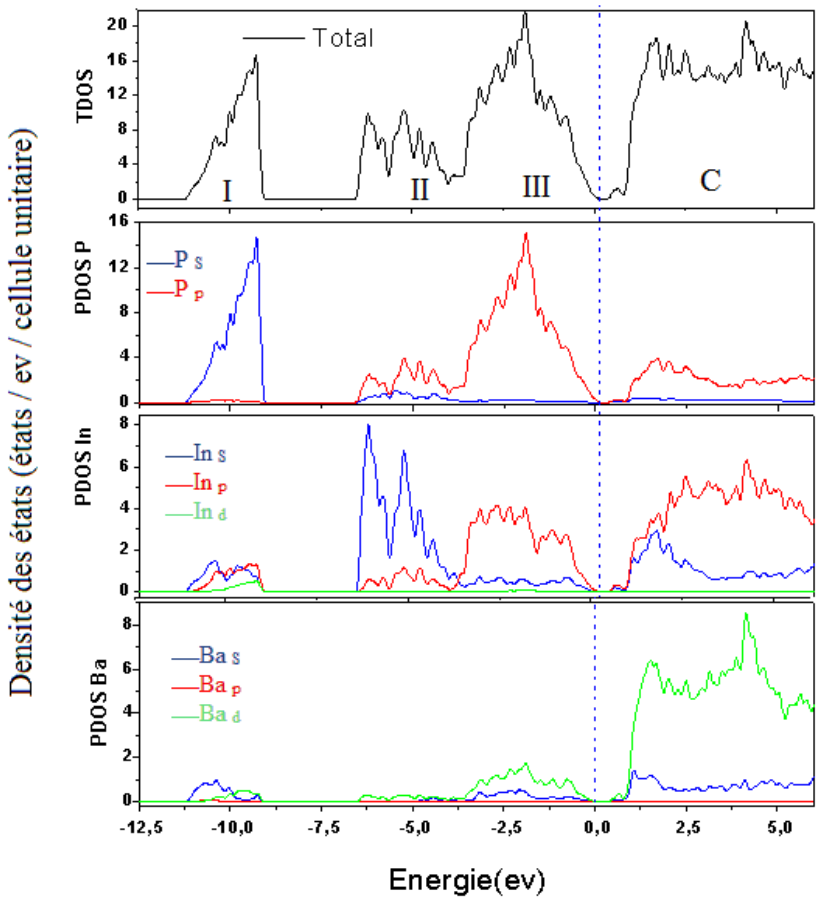


Figure 4. 4: Les densités d'états totale et partielles du matériau $BaIn_2P_2$.

Nous avons également étudié l'effet de la pression sur les propriétés électroniques nous représentons les spectres des structures de bandes électroniques obtenus a partir de figure(4. 4) on conclue que la nature de liaison entre : In-In et In-P: sont covalentes et dominant et la liaison entre Ba-P est ionique avec un peu de caractère covalent

4. 3. 4 L'effet de la pression sur le gap d'énergie

La pression hydrostatique affecte significativement la valeur et la nature des gaps de bande d'énergie du composé étudié ici, cet effet est illustré sur la **Fig. 4. 5**. Pour monter l'influence de la pression, nous avons divisé la gamme de pression en trois régions :

Region1 : Pour les pressions inférieures à 4,08GPa, le maximum de la bande de valence correspond au point D et le minimum de la bande de conduction se produit au point D, donc, le gap est direct suivant la direction D-D et reste dominant pour ces pressions.

Region2 : pour, 4 ,08GPa <P <10,56 GPa : $BaIn_2P_2$ montre un gap indirect suivant B-D.

Region3 : Pour des pressions supérieure à 10,56GPa et inférieure à 20 GPa, le minimum de la bande de conduction se déplace au point G. Ainsi, une transition du gap se produit de la direction B-D à la direction B-G.

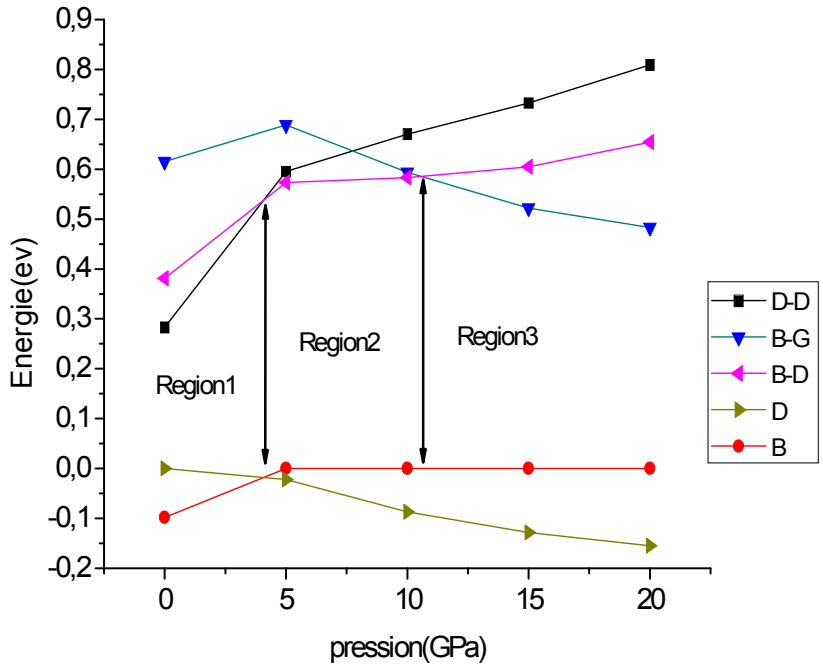


Figure 4. 5: Effet de la pression sur la nature du gap.

4. 4 Conclusion

Nous avons calculé les modules d'élasticité du composé $BaIn_2P_2$ avec les deux approximations GGA et LDA. Les valeurs de C_{ij}, montrent que le composé $BaIn_2P_2$ est relativement soft. Le rapport B/G indiquent la nature fragile du composé $BaIn_2P_2$. L'analyse de la structure électronique montre que ce matériau est un semi-conducteur de gap étroit. L'analyse du TDOS, indique des hybridations entre les atomes In et P et donc la présence de la liaison covalente.

Bibliographies

[1] Zhi-jian and al, Physical review B76, 054115 (2007).

[2] Dinesh Varshney, Geetanjali Joshi, Meenu Varshney, Swarna Shriya. Journal of Alloys and Compounds 495 (2010) 23–32.

[3] S. F. Pugh, Philos. Mag. 45 (1954) 823.

[4] S. Zh. Karazhanov, P. Ravindran, H. Fjellvag, B. G. Svensson, J. Appl. Phys. 106(2009) 123701.

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques (les constantes élastiques, les modules d'élasticité), électroniques (structure de bandes, densité d'états), par la technique pseudo-potentielle et la méthode des ondes planes (PW) dans le cadre de la DFT, implémentée dans le code CASTEP. Les effets d'échange et de corrélation ont été traités avec les deux approximations : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). De l'étude que nous avons présentée ici, nous tirons les points essentiels suivants:

- Les résultats obtenus des paramètres structuraux de l'état fondamentale *(a_0, b_0, c_0* et *β*) pour le composé $BaIn_2P_2$ sont en bon accord avec les mesures expérimentales existantes avec une faible erreur. Nous avons constaté que la GGA sur estime légèrement les paramètres de maille, tandis que la LDA le sous-estime.
- Lorsque la pression varie de 0 à 20 GPa, les constantes de réseau (a, b, c) et le volume unitaire (v) diminuent avec la pression par contre l'angle β augmente avec la pression. Les constantes a, b et c diminuent d'environ 10%, 5% et 9%, respectivement. Par conséquent, l'axe *a* est le plus compressible sous pression externe, et l'axe b est le moins compressible.
- Les modules élastiques ont été calculés et discutés. A partir des constantes C_{ij}, nous avons déduit que ce matériau est mécaniquement stable à P=0GPa. Notre analyse des modules élastiques prédit que $BaIn_2P_2$ se comporte de façon fragile à 0GPa.
- Les valeurs calculées pour les 13 constantes élastiques, ainsi pour les modules d'élasticité isotropes (*B*,υ, *G* et *E*), en utilisant la LDA sont légèrement supérieurs à celles calculées en utilisant la GGA.
- Les constantes C_{ij} donnent un rapport B/G = 1,52 < 1,75 indiquant une nature fragile pour ce matériau et par conséquent, il ne sera pas résistant aux chocs thermiques.
- L'analyse électronique montre que les deux types de bandes ne sont pas chevauchés au niveau de Fermi, avec une bande interdite étroite, donc, le composé $BaIn_2P_2$ est un semi-conducteur de faible gap. Le gap fondamental est direct et suivant la direction D–D, il égal à 0,28 eV (cas GGA) et 0,13 eV (cas LDA).

ملخص

في هذا العمل، قمنا بدراسة نظرية للخصائص البنيوية، المر ونية والإلكترونية في إطار نظرية دالية الكثافة الإلكترونية، للمركب زنتل $BaIn_2P_2$ بواسطة برنامج كاستيب CASTEP، استنادا إلى طريقة شبه الكمون. تم التعامل مع تأثير التبادل والترابط باستخدام التقريب LDAو GGA. كما تم البحث عن حالات التوازن للمادة المدروسة عند درجة حرارة T=0K لقيم الضغط المختلفة بين 0 و 20GPa. تتفق القيم التي تم الحصول عليها بشكل جيد جدا مع النتائج التجريبية. كما قمنا بحساب ثوابت المرونة C_{ij} عند ضغوط مختلفة. لاحظنا أنه في 0GPa يتحقق الاستقرار الميكانيكي للمركب المدروس. وقد استخدمت القيم العددية التي تم الحصول عليها ل C_{ij} في تقدير معاملات المرونة، بما في ذلك معامل الضغط B، معامل القص G، معامل يونغ E، ونسبة Poisson υ . وقد تم حساب البنية الإلكترونية " Band structure" وكثافة الحالات الإلكترونية الكلية TDOS والجزئية PDOS . التحليل الإلكتروني يشير إلى أن $BaIn_2P_2$ يتصرف مثل أشباه الموصلات مع ضيق فجوة الطاقة.

Résumé

Dans cette mémoire, nous présentons une étude des propriétés structurelles, élastiques et électroniques du composé $BaIn_2P_2$, au moyen du code CASTEP, basé sur la théorie fonctionnelle de densité (DFT) et la méthode pseudo-potentiel. L'effet d'échange-corrélation a été traité en utilisant l'approximation de la densité locale de la densité (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Les géométries d'équilibre du matériau étudié ont été optimisées à 0 K pour différentes valeurs de pression entre 0 et 20 GPa. Les valeurs obtenues s'accordent très bien avec les résultats expérimentaux. Nous avons également calculé les constantes élastiques C_{ij} à différentes pressions. À 0 GPa, le composé $BaIn_2P_2$ vérifie la stabilité mécanique. Les valeurs numériques obtenues de C_{ij} ont été ensuite utilisées pour estimer les modules élastiques, y compris le module de masse B, le module de cisaillement G, le module Young E et le rapport de Poisson υ. La structure électronique a été étudiée à partir du calcul de la structure de bandes, de la densité électronique totale et partielle des diagrammes d'états (TDOS et PDOS). L'analyse électronique indique que $BaIn_2P_2$ se comporte comme un semi-conducteur de bande interdite étroite.

Abstract

In this study, we present an investigation of the structural, elastic and electronic of the $BaIn_2P_2$ compound, by means of the CASTEP code, based on the density functional theory (DFT) and the pseudo-potential method. The exchange-correlation effect was treated by using the local density approximation (LDA) and the generalized gradient approximation (GGA). The structural equilibrium geometries of the studied material have been optimized at 0 K for different pressure values between 0 and 20 GPa. The obtained values agree very well with the experimental findings. We have also calculated the single elastic constants C_{ij} at different pressures. At 0 GPa, the $BaIn_2P_2$ compound verifies the mechanical stability. The obtained numerical values of C_{ij} have been then used to estimate the elastic moduli, including bulk modulus B, shear modulus G, Young modulus E and Poisson's ratio υ. The electronic structure has been performed through the calculation of the band structure, total and partial electronic density of states diagrams (TDOS and PDOS). The electronic analysis indicates that BaIn2P2 behaves like a semiconductor with narrow band gap.