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 :

Adel ABDALLAH EL HADJ
Samir KHALFAOUI

Thème :

Calcul des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés AIn_2P_2 (A=Ca, Sr)

Soutenue publiquement le : 10 /06 /2017, devant le jury composé de :

M. DEHBAOUI	MCB	Université de Médéa	Président
H. LACHENANI	MAA	Université de Médéa	Examinateur
D. SEBBAR	MAA	Université de Médéa	Examinateur
N. GUECHI	MCB	Université de Médéa	Encadreur

Année universitaire 2016/2017

Dédicace « Adel »

Je dédie ce modeste travail :

A mes chers parent,

A mes frères et à mes sœurs,

A toute ma famille,

A tous mes amis,

A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Dédicace « Samir »

Je dédie ce modeste travail :

A ma très chère mère,

A mon très cher père,

A mes frères et mes sœurs,

A tous les membres de ma famille,

A tous mes amis et à tous ceux que j'aime.

Remerciements

Ce travail de mémoire de master en physique des matériaux a été effectué au sein du laboratoire d'informatique (lycée) du *département des sciences de la matière de la faculté des sciences de l'université de Médéa sous la direction du Mr.* ***Dr. N. GEUCHI****.*

Tout d'abord, nous tenons à exprimer nos remerciements à notre encadreur Mr. ***Dr. N. GUECHI,*** *pour la confiance qu'il nous a accordée pour réaliser ce mémoire sous sa direction, nous le remercie aussi pour ses encouragements, sa disponibilité et ses précieux conseils durant l'élaboration du présent travail, vraiment merci.*

Nous remercions également ***Mr. Dr. M. DEHBAOUI*** *pour l'honneur qu'il nous a fait en présidant le jury de ce mémoire.*

Nous remercions aussi ***Mme H. LACHENANI*** *et* ***Mr D. SEBBAR*** *pour accepter de juger ce travail.*

Enfin, Nous tenons à remercier tous ceux qui ont collaborés de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail ; Qu'ils acceptent nos humbles remerciements. Nos vifs remerciements vont également à l'ensemble des enseignants du département sciences de la matière.

Table des matières

Introduction générale ……1

Références……3

Chapitre1

La théorie de la fonctionnel de la densité (DFT) et la méthode pseudo-potentiel (PP)

1.1 La théorie de la fonctionnel de la densité (DFT)…….. 4

1.1.1 Introduction ……4

1.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer ……5

1.1.3 Approximation de Hartree-Fock ……..5

1.1.4 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ……..6

1.1.5 Les théorèmes 1 et 2 de Hohenberg et Kohn…….. 7

1.1.6 Les équations de Kohn et Sham…….....7

1.1.7 Approximations d'échange et de corrélation……8

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

1.1.7.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)…...……...8

1.1.8 Résolution des équations de Kohn et Sham par le cycle autocohérent ..…..9

1.2 La Méthode Pseudo-potentiel (PP)……....11

1.2.1 Introduction ……...11

1.2.2 Ondes planes et théorème de Bloch …….....11

1.2.3 Echantillonnage de la première zone de Brillouin (1ZB) ……..12

1.2.4 Équations de Kohn et Sham dans la base d'ondes planes ……12

1.2.5 Energie de coupure $E_{cut-off}$……...13
1.2.6 Les pseudo-potentiels…….13
a-Pseudo potentiel de norme conservée ……13
b- Pseudo potentiel ultra-doux (ou ultra-soft) ……...14
Références ……..15

Chapitre 2

Présentation du code CASTEP et détail de calcul

2.1 Le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package)……..17
2.2 Le cycle SCF (Self-consistent field) dans CASTEP…….17
2.3 Optimisation géométrique ……...18
2.4 Calcul de la structure des bandes électroniques ……..……19
2.5 Calcul de la densité d'états électroniques ……20
2.6 Calcul des charges…….21
2.7 Elasticité des matériaux et calcul des constantes élastiques C_{ij} ……21
2.8 Paramètres de calculs……...26
Références ……..27

Chapitre3
Structure cristalline et élasticité des composés AIn_2P_2(A = Ca, Sr)

3.1. Structure cristalline ……..29
3.1.1. Effet de la pression ……...31
3.1.2. Équation d'état de Birch-Murnaghan ……32
3.2. Propriétés élastiques…… 33

3.2.1 Cas d'un monocristal ……..33

3.2.2 Cas d'un poly-cristal ……...34
3.3. Conclusion ……...36
Références ……..37

Chapitre 4

Structure électronique des composés AIn_2P_2 (A=Ca, Sr)

4.1. Zone de Brillouin……..38
4.2. Structure des bandes…..……...39

4.2.1. Effet de la pression sur le gap d'énergie ……..41

4.3. Densités d'états totales et partiales (TDOS, PDOS) ……..42

4.4. Conclusion ……...43
Références……...44

Conclusion générale……...45

Table des figures

Figure 1.1 Le cycle auto-cohérant de résolution des équations de Kohn et Sham……..……10

Figure1.2 Formes des fonctions d'onde de valence, pseudo-fonction, potentiel de tous électrons de valence et du pseudo-potentiel en fonction du rayon atomique *r*…….14

Figure 2.1 : Première zone de Brillouin pour le réseau cubique (Pm-3m) et les points-k de haute symétrie. ($\vec{g}_1, \vec{g}_2$ et $\vec{g}_3$ sont les vecteurs du réseau réciproque)…….……20

Figure 2.2 Un matériau soumis à une tension unidimensionnelle. Les parois de l'échantillon étant pas bloquées…….24

Figure 2.3 Essai de cisaillement……...……...…….…25

Figure 3.1 La structure cristalline du composé $CaIn_2P_2$…..……...……...……..29

Figure 3.2 Effet de la pression sur les paramètres structurels…..……..…….....31

Figure 3.3 Evolution de la pression en fonction du rapport V/V_0……...……...……..…32

Figure 3.4 Dépendance des constantes élastiques C_{ij} de la pression (cas GGA)…...….....34

Figure 4.1: la zone de Brillouin des composés AIn_2P_2 (A, B et C sont les vecteurs du réseau direct) et ($\vec{g}_1, \vec{g}_2$ et $\vec{g}_3$ sont les vecteurs du réseau réciproque)……....…….38

Figure 4.2 Courbes de dispersion de bandes électroniques obtenues par GGA…….….39

Figure 4.3 Courbes de dispersion de bandes électroniques obtenues par LDA……..……...40

Figure 4.4 Variation des gaps des énergies G-K, G-M et G-G en fonction de la pression.….41

Figure 4.5 Calcul des densités totales et partielles des états……..…….....42

Table des tableaux

Tableau 3.1 Constantes du réseau (a et c), volume V, paramètres internes z_1 et z_1 à P=0 GPa**……..**30

Tableau 3.2 Les valeurs des incertitudes relatives**…….....**30

Tableau 3.3 Les valeurs de B et B`**……..…….……...**33

Tableau 3.4 Les constantes élastiques C_{ij} calculées par GGA et LDA**……**33

Tableau 3.5 Modules élastiques à P=0GPa**……..**35

Tableau 4.1 Gaps d'énergie Eg (eV) suivant certaines directions (GGA**)……...**40

Abréviations couramment utilisées

CASTEP: Cambridge Serial Total Energy Package

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DensityFunctional Theory)

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

GGA: Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation)

PP: Pseudo potentiel (Pseudo-potentiel)

ZB: Zone de Brillouin (Brillouin zone)

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

E_{XC} : Energie d'échange-corrélation (Exchange-Correlationenergy)

B: Module de compressibilité (Bulkmodulus)

B_v: Module de compressibilité dans l'approximation de Voigt

B_R : Module de compressibilité dans l'approximation de Reuss

B_H : Module de compressibilité dans l'approximation de Hill

B′: La dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité

C_{ij}: constantes élastiques

G: Module de cisaillement (Shearmodulus)

E: Module de Young (Young Modulus)

υ: Coefficient de Poisson (Poisson ratio)

Eg : Energie du gap (Energy band gap)

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

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

Introduction générale

Un matériau solide est une matière dont la connaissance relève de la physicochimie. La connaissance et la maîtrise des phénomènes microscopiques tel que, l'arrangement atomique, forces entre atomes, élasticité, structure électronique,…etc, confèrent aux scientifiques et aux industriels la possibilité d'élaborer des matériaux aux propriétés voulues. En physique de la matière solide, l'équation de Schrödinger est une équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un tel système à plusieurs noyaux et électrons en interaction, établie par Erwin Schrödinger (1887-1961) **[1]**.

Dans ces dernières années, il ya eu plusieurs recherches scientifiques sur les propriétés physiques et chimiques des matériaux cristallins suivants AE-Tr-Pn (AE=Ca, Sr, Ba, Eu, Yb : Tr=Al, Ga, In : et Pn=P, As, Sb). Ces composés présentent des variétés des structures fascinantes **[2]**. Ces composées peuvent se classés comme des phases de Zintl **[3]**. Les phases classiques de Zintl constituent une classe des composés intermétalliques, formés par des métaux alcalins, alcalino-terreux ou des terres rares en combinaison avec les éléments des groupes 13, 14 et 15 du tableau périodique des éléments chimiques**[4]**. Les phases de Zintl présentent des structures cristallines diverses, qui peuvent avoir une nature métallique/semi-métallique ou bien semi-conductrice. Un grand nombre de composés Zintl ont été récemment synthétisés et ces structures diverses amènent à des propriétés physiques intéressantes et remarquables, comme la semi-conductivité et la super-conductivité, et aussi l'ordre magnétique, la thermoélectricité, …etc. **[5-11]**.

Deux composés iso-structuraux $CaIn_2P_2$ (calcium, indium, phosphure) et $SrIn_2P_2$ (strontium, indium, phosphure) de type Zintl ont été récemment synthétisés et caractérisés structurellement par Rauscher et ces collaborateurs **[12]**. Certaines propriétés physiques fondamentales, tel que les propriétés élastiques, électroniques et optiques, ont été examinées théoriquement pour la première fois par N. Guechi et al **[3]**. Il est bien connu que la connaissance des propriétés élastiques des matériaux est importante en raison de leurs relations avec des propriétés physiques fondamentales. En particulier, ils fournissent des informations sur la stabilité et la rigidité du matériau contre une pression extérieure appliquée **[13]**. Par exemple, les couches intégrées des semi-conducteurs sont soumis à une grande pression, puisque elles sont souvent

déposées sur des substrats de paramètres de réseau cristallin différents **[14 ,15]**. La mesure des paramètres élastiques ou de réseau cristallin sous l'effet de la pression est généralement difficile, donc le manque de ces données peut être compensé par la simulation théorique basée sur la théorie DFT. Le premier objectif de notre travail est l'étude de l'évolution des propriétés structurales et élastiques sous l'effet de la pression. Le deuxième objectif est la connaissance de la structure électronique des matériaux $CaIn_2P_2$ et $SrIn_2P_2$.

Dans ce mémoire, nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques et électroniques, des phases-Zintl, $CaIn_2P_2$ et $SrIn_2P_2$ en utilisant la méthode pseudo-potentielle et les deux approximations LDA et GGA dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Celle-ci est implémentée dans le code CASTEP.

Le travail que nous avons fait est composé de quatre chapitres. L'organisation des chapitres est comme suit :

Chapitre 1 : Présentation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode pseudo-potentiel (PP).

Chapitre 2 : Présentation du code CASTEP et détail des calculs.

Chapitre 3 : Structure cristalline et élasticité des composés AIn_2P_2 (A = Ca, Sr).

Chapitre 4 **:** Structures électroniques des composés AIn_2P_2 (A = Ca, Sr).

Références

[1] E.Schrodinger, Phys. Rev., vol. 28, n° 6,**1926**, p. 1049-107.

[2] H. He, C. Tyson, M. Saito, S. Bobev, J. Solid State Chem. 188 (2012) 59.

[3] N. Guechi, A. Bouhemadou, A. Guechi, M. Reffas, L. Louail, A. Bourzami, M. Chegaar, S. Bin-Omran, Journal of Alloys and Compounds 577 (2013) 587–599.

[4] B. Saparov, M. Broda, K.V. Ramanujachary, S. Bobev, Polydron 29 (2010) 456.

[5] J. Wang, S.-Q. Xia, X.-T. Tao, J. Solid State Chem. 198 (2013) 6.

[6] B. Saparov, H. He, X. Zhang, R. Greene, S. Bobev, Dalton Trans 39 (2010) 1063.

[7] V. Ponnambalam, S. Lindsey, W. Xie, D. Thompson, F. Drymiotis, T.M. Tritt, J.Phys. D: Appl. Phys. 44 (2011) 155406.

[8] H.F. Wang, K.F. Cai, H. Li, L. Wang, C.W. Zhou, J. Alloys Compd. 477 (2009)519.

[9] N. Singh, U. Schwingenschlögl, Chem. Phys. Lett. 508 (2011) 29.

[10] H. Hidaka, Y. Ikeda, I. Kawasaki, T. Yanagisawa, H. Amitsuka, Physica B 404(2009) 3005.

[11] N. Singh, U. Schwingenschlögl, Appl. Phys. Lett. 100 (2012) 151906.

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

[13] Z. Zhijiao, W. Feng, Z. Zhou, W. Jianjun, A. Xinyou, L. Guo, R. Weiyi, PhysicaB406 (2011) 737.

[14] A. Bouhemadou, R. Khenata, M. Kharoubi, T. Seddik, Ali H. Reshak, Y. AlDouri,Compt. Mater. Sci. 45 (2009) 474.

[15] H. Gleize, F. Demangeot, J. Frandon, M.A. Renucci, F. Widmann, B. Daudin,Appl.Phys. Lett. 74 (1999) 703.

Chapitre 1

La théorie de la fonctionnel de la densité (DFT) et la méthode pseudo-potentiel (PP)

1.1 La théorie de la fonctionnel de la densité (DFT)

1.1.1 Introduction

En physique des matériaux, un cristal est composé d'un nombre très grand d'électrons et de noyaux en interaction **[1]**. On suppose que les positions des électrons sont : r_1, r_2, …r_n (*n* est le nombre des électrons) et celles des noyaux sont : R_1, R_2, …R_N, (N est le nombre des noyaux). L'équation de Schrödinger indépendante du temps qui décrit ce système est :

$$H\Psi = E\Psi \tag{1.1}$$

Où : *H* est l'hamiltonien total du système qui tient compte de toutes les formes d'énergies mises en jeu; Ψ la fonction d'onde totale du système et *E* est l'énergie totale.

L'hamiltonien du système est donné par :

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} \tag{1.2}$$

Avec : $T_e = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \vec{\nabla}_i^2$: énergie cinétique des électrons ; $T_n = -\frac{\hbar^2}{2M_K}\sum_K \vec{\nabla}_K^2$: énergie cinétique des noyaux ; $V_{ee} = \frac{ke^2}{2}\sum_{i,j\neq i}\frac{1}{\left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|}$: énergie d'interaction électrons-électrons ; $V_{en} = -ke^2\sum_{i,K}\frac{Z_K}{\left|\vec{R}_K - \vec{r}_i\right|}$: énergie d'interaction électrons-noyaux ; $V_{nn} = \frac{ke^2}{2}\sum_{K,L\neq K}\frac{Z_K Z_L}{\left|\vec{R}_K - \vec{R}_L\right|}$: énergie d'interaction noyaux-noyaux.

Les indices *i, j* et *K, L* se rapportent respectivement aux électrons et aux noyaux ; *k* : constante de Coulomb, *m :* la masse de l'électron ; M_K et Z_K *:* représentent respectivement la masse et la charge du $K^{ème}$ noyau.

La fonction d'onde $\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \ldots \vec{r}_n, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \ldots \vec{R}_N)$ dépend des coordonnées de toutes les particules. Généralement est écrite sous sa forme compacte comme suit : $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$. Le nombre

de variables pour le même type d'atomes est donc 3(Z+1)N. Pour un solide, la densité atomique est de l'ordre de 10^{23} atomes/cm^3, ce qui rend la résolution de l'équation (1.1) impossible. Donc, le recours à certaines approximations est indispensable.

1.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Comme la masse d'un noyau est plus grand par rapport à la masse d'un électron, Born Oppenheimer **[2] :** négligent l'énergie cinétique T_n des noyaux et prennent l'énergie d'interaction noyau–noyau V_{nn} comme constante, ce qui réduit la complexité du problème précédent. Cette approximation donne une nouvelle forme à l'hamiltonien du système :

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{en} \tag{1.3}$$

Malgré cette approximation, la résolution de l'équation (1.1) reste toujours difficile.

1.1.3 Approximation de Hartree-Fock

Cette approximation consiste à supposer que le déplacement des électrons est indépendant du champ moyen crée par les électrons et les noyaux donc ceci réduit le problème de *n* électrons a un problème à un seul électron l'hamiltonien total s'écrit donc comme suit :

$$H = \sum_i H_i \tag{1.4}$$

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}_i^2 + V_H(\vec{r}_i) + V_{ext}(\vec{r}_i) \tag{1.5}$$

Où : $V_{ext}(\vec{r}_i) = -ke^2 \sum_K \frac{Z_K}{|\vec{r}_i - \vec{R}_K|}$ est l'énergie d'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux ; le terme $V_H(\vec{r}_i) = -\frac{1}{2}\sum_j \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\vec{r}_i - r_j|}$ représenté le champ effectif de Hartree.

La fonction d'onde totale dans l'approximation de Hartree-Fock représente le produit des fonctions d'ondes à un électron (mono-électroniques):

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_n) = \phi_1(\vec{r}_1)\,\phi_2(\vec{r}_2)\ldots\phi_n(\vec{r}_n) = \prod_{i=1}^{n}\phi_i(\vec{r}_i) \tag{1.6}$$

Le champ de Hartree permet de ramener l'équation multiple à un système d'équation d'un seul électron.

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}_r^2 + V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r})\right\}\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}) \tag{1.7}$$

L'électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui a été négligé par Hartree-Fock a proposé d'écrire la fonction d'onde électronique sous forme d'un déterminant de Slater qui tient compte le principe d'exclusion de Pauli **[3]** :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \cdot \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_1) & \cdots & \phi_n(\vec{r}_1) \\ \phi_1(\vec{r}_2) & \phi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \phi_n(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_1(\vec{r}_n) & \phi_2(\vec{r}_n) & \cdots & \phi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \tag{1.8}$$

$\frac{1}{\sqrt{n!}}$ représente une constante de normalisation. Cette approximation conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire, elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules. Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques, pour le traitement des systèmes étendus comme les solides la méthode restent difficile à appliquer puisqu'elle consomme un temps de calcul énorme.

1.1.4 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La DFT a pour but de décrire toutes grandeurs énergétiques en fonction de la densité électronique de l'état fondamental $\rho(r)$. La base de cette théorie c'est le principe vibrationnel qui impose à l'énergie totale d'être une seule et unique fonctionnelle de la densité, et que cette énergie est minimale pour la densité de l'état fondamental. D'une autre manière, La DFT s'est donné pour but de déterminé, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique $\rho(r)$, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixés d'électrons en interaction avec les noyaux. Actuellement, la DFT est implémenté dans les codes de calculs (CASTEP, WIEN2K, VASP, etc) grâce aux équations de Kohn–Sham **[4]** Ils ont traité le problème de N corps (par la suite N représente le nombre des électrons) à l'aide des équations de Schrödinger à une seule particule. La résolution des équations de Kohn - Sham conduit à l'énergie $E(\rho)$ et la densité de l'état fondamental $\rho(r)$. La fonctionnelle $E(\rho)$ contient une contribution non classique, appelée énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}(\rho)$ et sa dérivée par rapport à $\rho(r)$ représente le potentiel d'échange et de corrélation $V_{xc}(\rho)$

1.1.5 Les théorèmes 1 et 2 de Hohenberg et Kohn

Théorème1 : Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe, le potentiel externe est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité de particules dans l'état fondamental. En d'autres termes, il existe une relation biunivoque entre le potentiel que ressentent les électrons (le potentiel généré par les noyaux), et la densité électronique de l'état fondamental. C'est-à-dire que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées (on peut construire l'hamiltonien) si l'on connait cette densité électronique fondamentale **[5].**

Théorème2 : Pour tout potentiel externe il existe une fonctionnelle $E(\rho)$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique ρ. La densité électronique qui minimise cette fonctionnelle est la densité électronique exacte de l'état fondamentale (ρ *fond*). Ce théorème montre d'une part, qu'il est possible d'écrire l'énergie du système comme une fonctionnelle de la densité électronique et d'autre part, que cette énergie obéit au principe variationnel:

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)d^3r \tag{1.9}$$

Avec $F_{HK}[\rho]$ est fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

1.1.6 Les équations de Kohn et Sham

L'énergie cinétique des d'électrons en interaction reste inconnue malgré les approximations précédentes. Kohn et Sham ont proposés de remplacer le terme d'énergie cinétique du système réel de *N* électrons en interaction $T[\rho]$ par un terme $T_s[\rho]$ d'un système fictif de *N* électrons indépendants, mais ayant la même densité que le système réel ; c-à-d : $\rho_s(r) = \rho(r)$. La fonctionnelle de l'énergie totale de Hohenberg et Kohn sera décrite comme :

$$E_s[\rho] = T_s[\rho] + V_s \tag{1.10}$$

$T_s[\rho]$ est l'énergie cinétique sans interaction ; V_s est le potentiel dans lequel les électrons se déplacent et est donné par :

$$V_s = V_{ext} + V_H + (T - T_s) \tag{1.11}$$

Les équations de *Kohn et Sham* pour un électron sont :

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_r^2 + V_s(\vec{r})\right\}\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}) \tag{1.12}$$

$$V_S(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (1.13)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.14)$$

Avec : $V_H(\vec{r}) = ke^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r'$ est le potentiel de Hartree ; $V_{ext}(\vec{r}) = -ke^2 \sum_K \frac{Z_K}{|\vec{r} - \vec{R}_K|}$ est le potentiel extérieur ; $V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}$ est le potentiel d'échange et de corrélation. ϕ_i et ε_i sont appelés respectivement, orbitales et énergies de Kohn et Sham. Pour trouver la densité de l'état fondamental il faut résoudre ces équations Kohn et sham de manière auto-cohérente (résolution itérative) **[6].**

1.1.7 Approximations d'échange et de corrélation

1.1.7.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'Approximation LDA est proposée par Kohn et Sham En 1965**[7]**. L'idée de cette l'approximation est de traiter un système inhomogène comme étant localement homogène.

Avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement et donnée par:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}[\rho]\rho(\vec{r}) d^3r \quad (1.15)$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz électronique uniforme de densité ρ que l'on connait la forme, le potentiel correspondant est :

$$V_{XC}^{LDA} = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] + \rho(\vec{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (1.16)$$

1.1.7.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Malgré la simplicité de LDA elle a donnée des résultats fiables pour plusieurs systèmes mais il y avaient des cas où elle était en contradiction avec les résultats expérimentaux. De ce fait, le gradient de la densité d'électrons a été introduit a conduisant a l'approximation du gradient généralisé GGA:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r}) d^3r \quad (1.17)$$

On trouve dans la littérature plusieurs type de fonctionnelles GGA, parmi elles on cite celle de perdew et ces collaborateurs **[8].**

1.1.8 Résolution des équations de Kohn et Sham par le cycle autocohérent

Les orbitales de Kohn et Sham, notées $\phi_m(\vec{r})$ peuvent être développées sur une base de fonctions φ_p sous forme d'une *série de Fourier* :

$$\phi_m(\vec{r}) = \sum_{p=1}^{P} c_p^m \varphi_p(\vec{r}) \tag{1.18}$$

Ces orbitales appartient à un espace des fonctions de dimension infinie ; mais dans la pratique on travaille avec une base limité qui peut produire une fonction proche à $\phi_m(\vec{r})$.

Par conséquent, la diagonalisation des équations de Kohn et Sham peut se faire par des méthodes itératives comme indiquée sur l'équation suivante **[9].**

$$\sum_{j=1}^{P} \left(H_{ij} - \varepsilon_m \delta_{ij}\right) \cdot c_j^m = 0 \tag{1.19}$$

où $H_{ij} = \langle \varphi_i | H_{KS} | \varphi_j \rangle$: élément de la matrice de l'hamiltonien de Kohn et Sham H_{KS}. Plus que la dimension *P* augmente, plus l'approximation est meilleur, mais le temps consommé augmente pour la diagonalisation. Pour la suite, l'indice *m* représente les nombres quantiques (*n, k*). **[10]**

La figure (1.1) ci-dessous, montre la résolution des équations de Kohn et Sham d'une façon itérative (**(self-consistent)**. L'objectif de cette méthode est de minimiser l'énergie totale en diagonalisant la matrice hamiltonienne par itérations successives. La procédure débute par l'injection d'une densité de départ (ρ^{in}) correspondant à la superposition des densités atomiques du système :

$$\rho^{in} = \rho^{système} = \sum_{atome} \rho^{atome} \tag{1.20}$$

Après calcul du potentiel et résolution de l'équation séculaire : ($H - \varepsilon_i S$) = 0 (H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice des recouvrements), la nouvelle densité de charge ρ^{out} est construite par les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant l'équation $\rho^{out} = \sum_{i=1}^{N} |\phi_i|^2$. Chaque itération est suivie par un test de convergence. Si la convergence souhaitée n'est pas obtenue, on mélange les deux densités ρ^{in} et ρ^{out} de la manière suivante pour accélérer la convergence : $\rho_{i+1}^{in} = (1-\alpha)\rho_i^{in} + \alpha\rho_i^{out}$ où α représente le paramètre de mixage et *i* le nombre d'itérations. Le calcul se termine lorsque la convergence est

obtenue ; c'est-à-dire lorsqu'on obtient la charge réelle de l'état fondamentale qui minimise l'énergie totale. Les deux critères les plus communs de la convergence sont basés sur la différence des énergies ou des densités totales des itérations *i* et (*i*-1), c.-à-d., le cycle est arrêté quand $E_i - E_{i-1} < \eta_E$ ou $\rho_i - \rho_{i-1} < \eta_\rho$, où E_i et ρ_i sont l'énergie totale et la densité électronique à l'itération *i*, et η_E et η_ρ sont des tolérances définies par l'utilisateur. La précision d'un calcul est d'autant plus importante que le critère de convergence est faible. Lorsque la convergence est atteinte, l'énergie de l'état fondamental du système considéré est définie **[11]**.

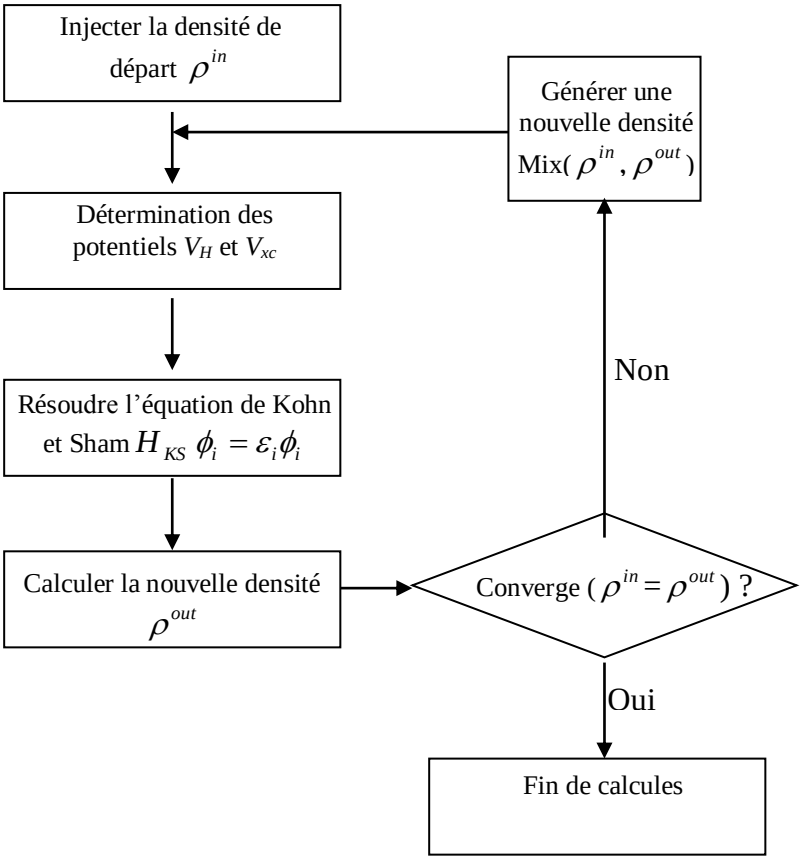


Figure1.1: Le cycle auto-cohérant de résolution des équations de Kohn et Sham.

1.2 La Méthode Pseudo-potentiel (PP)

1.2.1 Introduction

La méthode PP est introduite pour la première fois par Fermi en 1934 **[12].** Elle est basée sur l'approximation du cœur gelé, elle consiste à séparer les électrons de valence aux électrons de cœur et regrouper ces dernières avec les noyaux pour constituer des ions rigides **[13].** Par la suite, le potentiel effectif réel dans les équations de Kohn et Sham sera remplacé par un pseudo potentiel plus faible pour simplifier les calculs.

1.2.2 Ondes planes et théorème de Bloch

- Symétrie de translation dans les cristaux : Les atomes dans les cristaux sont positionnés de manière régulière et périodique et les potentiels externes engendrés par les noyaux sont aussi périodiques :

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}) \tag{1.21}$$

$$\vec{R} = l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2 + l_3\vec{a}_3 \tag{1.22}$$

$\vec{R}$ est le vecteur de translation du réseau direct $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$; (l_1, l_2, l_3) sont des entiers. Par conséquent, la densité électronique et le potentiel effectif de Kohn- Sham sont aussi périodiques :

$$\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r} + \vec{R}) \tag{1.23}$$

$$V_{eff}^{KS}(\vec{r}) = V_{eff}^{KS}(\vec{r} + \vec{R}) \tag{1.24}$$

Ce qui implique aussi que l'hamiltonien électronique et toutes les quantités physiques décrivant le système périodique sont également caractérisés par translation du réseau, donc, les équations de Kohn-Sahm étant vérifiées dans tout l'espace par une fonction d'onde $\phi_i(\vec{r})$ qui doit dépendre de cette périodicité.

-Théorème de Bloch : une théorie expliquant la relation entre la symétrie cristalline et les fonctions d'ondes électroniques, énoncée en 1929 par F. Bloch **[14]** son énoncé est le suivant : la fonction d'onde d'un électron dans un potentiel externe périodique, $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$ pour tout R appartenant au réseau de Bravais, peut être écrite sous forme d'onde plane $e^{i\vec{k}.\vec{r}}$

multiplié par une fonction $u_{\vec{k}}^{n}(\vec{r})$ qui tient compte la périodicité du réseau cristallin (ou le potentiel périodique des ions) :

$$\phi_{\vec{k}}^{n}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}.\vec{r}} u_{\vec{k}}^{n}(\vec{r}) \tag{1.25}$$

$$u_{\vec{k}}^{n}(\vec{r}+\vec{R}) = u_{\vec{k}}^{n}(\vec{r}) \tag{1.26}$$

Le vecteur $\vec{k}$ représente un vecteur d'onde dans la première zone de Brillouin du réseau réciproque du cristal et *n* correspond à l'indice de bande. Les deux équations précédentes impliquent que :

$$\phi_{\vec{k}}^{n}(\vec{r}+\vec{R}) = e^{i\vec{k}.\vec{R}} \phi_{\vec{k}}^{n}(\vec{r}) \tag{1.27}$$

La raison de prendre en compte seulement les vecteurs $\vec{k}$ appartenant à la première zone de Brillouin est que tout vecteur $\vec{k}'$ de l'espace réciproque qui n'appartenant pas à la première zone de Brillouin peut s'écrire comme $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}$, où $\vec{G}$ est un vecteur de réseau réciproque vérifiant la relation $\vec{G}.\vec{R} = 2\pi m$, avec *m* entier. Il faut signaler que si $\vec{k}$ est donné, plusieurs solutions de l'équation de Schrödinger sont disponibles où chaque valeur de *n* correspond à un niveau de bande d'énergie.

1.2.3 Echantillonnage de la première zone de Brillouin (1ZB)

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 **[15]**, C'est cette dernière méthode que nous avons utilisée dans nos calculs.

1.2.4 Équations de Kohn et Sham dans la base d'ondes planes

L'utilisation d'ondes planes facilite la décomposition décomposer les orbitales de Kohn et Sham et permet d'écrire les équations aux valeurs propres de la matrice hamiltonienne, après l'intégration sur *r* comme suit :

$$\sum_{\vec{G}'}\left[\frac{\hbar^2}{2m}\left|\vec{k}+\vec{G}\right|^2 \delta_{\vec{G}\vec{G}'} + V_{ext}(\vec{G}-\vec{G}') + V_H(\vec{G}-\vec{G}') + V_{xc}(\vec{G}-\vec{G}')\right] c_{\vec{k}+\vec{G}'}^{n} = \varepsilon_{\vec{k}}^{n} c_{\vec{k}+\vec{G}}^{n} \tag{1.28}$$

Le terme d'énergie cinétique est suivant la diagonale, et les autres termes des différents potentiels sont calculés au choix dans l'espace réel ou dans l'espace réciproque, selon la facilité du calcul ; une simple transformé de Fourier permet alors de passer d'un espace à un autre espace. 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 de l'équation (1.28). 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 :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{G},\vec{G}'} \sum_{n,\vec{k}} c^{n}_{\vec{k}+\vec{G}} \left(c^{n}_{\vec{k}+\vec{G}'}\right)^{*} e^{i(\vec{G}-\vec{G}')\vec{r}} \tag{1.29}$$

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

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

$$\frac{\hbar^2}{2m}\left|\vec{k}+\vec{G}\right|^2 \leq E_{cut-off} \tag{1.30}$$

$$E_{cut-off} = \frac{\hbar^2}{2m}\left|\vec{k}+\vec{G}_{\max}\right|^2 \tag{1.31}$$

Cela revient à sélectionner dans l'espace réciproque une sphère de rayon $G_{\max}$ centrée à l'origine en imposant la condition $\left|\vec{k}+\vec{G}\right| \leq G_{\max}$. Une estimation du nombre d'ondes planes utilisés est donnée par :

$$N_{pw} \approx N_k \times \frac{1}{2\pi^2}\Omega E^{3/2}_{cut-off} \tag{1.32}$$

Où N_k est le nombre de vecteurs $\vec{k}$ dans la 1ZB échantillonnée, et Ω est le volume de la cellule de simulation.

1.2.6 Les pseudo-potentiels

On distingue deux types de pseudo-potentiels :

a- Pseudo potentiel de norme conservée

La construction de ce PP consiste à déterminer les énergies propres et les états propres d'un atome isolé dans une configuration de référence donnée, habituellement son état fondamental où la charge total est nul. Pour obtenir le pseudo-potentiel, on fait l'inversion de l'équation de

Schrödinger avec les pseudo-fonctions d'onde, puis, la soustraction des contributions de l'énergie de Hartree et l'énergie d'échange-corrélation pour les électrons de valence, c-à-d, on commence par résoudre l'équation radial de Kohn-Sham pour un seul atome. Cella donne la partie radial $R_{n,l}(\vec{r})$ de l'orbitale atomique avec des nombres quantique principale n et angulaire l, ensuite, la pseudo-fonction d'onde $R_l^{ps}(r)$ est construite à partir de fonction d'onde représentant tous les électrons de valence $R_{n,l}(\vec{r}).R_l^{ps}(r)$, les deux fonctions doivent satisfaire les conditions suivantes **[16] :**

-les fonctions $R_{n,l}(\vec{r})$et $R_l^{ps}(r)$coïncident a l'extérieur d'une sphère de rayon r_c: (même norme) : $R_l^{ps}(\vec{r}) = R_{n,l}(\vec{r})$ pour $r>r_c$

-les valeurs propres de $R_l^{ps}(r)$ et de $R_{n,l}(\vec{r})$ sont égales : $\varepsilon_l^{ps} = \varepsilon_{n,l}$

b- Pseudo potentiel ultra-doux (ou ultra-soft)

Ce potentiel ne respecte pas la conservation de la norme et a été développée par Venderbilt en 1990 **[17].** Après détermination des énergies propres et des états propres de valence de l'atome isolé, une forme paramétrée pour le pseudo -potentiel est choisie, principalement les rayons de coupure sont ajustés de telle sorte que les calculs sur le pseudo-atome donnent des pseudo-fonctions de valence égales aux fonctions d'onde tous électrons au-delà du rayon de coupure choisi, et des énergies propres égales a celles trouvées précédemment dans le premier cas.

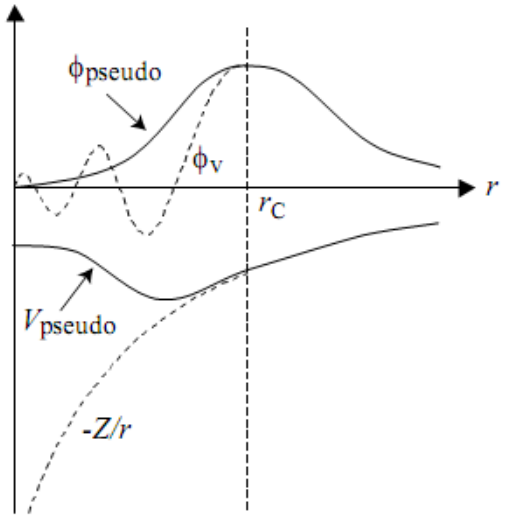


Figure 1.2 : Formes des fonctions d'onde de valence, pseudo-fonction, potentiel de tous électrons de valence et du pseudo-potentiel en fonction du rayon atomique *r*.

Références

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

[2] M.Born, J.R. Oppenheimer, Ann .Phys, 87, 457 (1927).

[3] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, 795 (1930).

[4] W. Kohn and L.J. Sham „Self-Consistent Equations Including Exchange and Corrélation.

[5] F.Varchon, propriétés ´électroniques et structurales du graphène sur carbure de silicium, thèse doctorat (2008).

[6] Y. Pouillon, Propriétés structurales et électroniques d'agrégats CuO_n (n=1–6) et du composé solide $Cu_2(OH)_3(NO3)$: une étude par la fonctionnelle de densité, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg I, 2002

[7] I. Belabbas, Etude des propriétés physiques des défauts dans les matériaux nitrures-III,Thèse de doctorat, Université de Bejaia, 2008.

[8] J. P. Perdew, J. A. Chevory, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. A. Perderson, D. J. Singh and C. Fiolhais, phys Rev. B.46 (1992) 6671.

[9] S. Dennler, Structure et magnétisme de systèmes mixtes 3d/4d et 3d/5d : une étude ab initio des alliages macroscopiques aux nanoparticules, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, France, 2004.

[10] S. Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L) APW-methods, KatholiekeUniversiteit Leuven, Belgium, 2004.

[11] C. Fiolhais, F. Nogueira and M. Marques, A Primer in DensityFunctionalTheory, Springer, Berlin, 2003.

[12] E. Fermi, NuovoCimento**11**, 157 (1934).

[13] 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).

[14] F. Bloch. Z. Phys., 59 (1929) 208.

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

[16] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias and J.D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. **64**, 1045 (1992).

[17] D. Vanderbilt, Phs. Rev. B, **41**, 7892 (1990).

Chapitre 2

Présentation du code CASTEP et détail de calcul

2.1 Le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package)

Le CASTEP est développé pour la première fois en 1988 par Payne et al **[1]**. Il s'agit d'un code de calcul ab-initio, et il fait partie d'un ensemble de logiciels de simulation numériques nommé Matériel studio (MS) commercialisé par Accelrys ©. La DFT est implémentée dans CASTEP pour résoudre l'équation de Schrödinger elle emploi des conditions périodiques, une base d'ondes planes et des pseudo-potentiels (pseudo potentiel a norme conservée et pseudo potentiels ultra soft) pour calculer l'énergie totale des matériaux. Des procédures de minimisation de l'énergie sont utilisées pour obtenir les fonctions d'onde électroniques et la densité de charge correspondante. Seules les orbitales de Kohn-Sham dont le vecteur G appartient a la partie irréductible de la ZB sont calculées, car la densité électronique peut être construite uniquement à partir de ces états. Une étape de minimisation est aussi nécessaire pour les forces et le stress. L'utilisation de la symétrie permet de réduire de manière importante le temps de calcul. CASTEP utilise la méthode de Monkhorst-PACK pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin **[2]**. Cette méthode permet de générer un quadrillage uniforme le long des trois axes de l'espace réciproque.

2.2 Le cycle SCF (Self-consistent field) dans CASTEP

Pour déterminer l'état fondamental électronique des systèmes étudies, Nous avons utilisé l'algorithme de minimisation électronique: Densité Mixing (DM) **[3]**. Dans le processus de minimisation la nouvelle densité électronique obtenue à la fin de minimisation ρ_{out} est mélangée avec la densité initiale ρ_{in} et le processus est répète jusqu' à ce que la convergence soit atteinte. Le code CASTEP supporte également un schéma plus traditionnel pour la relaxation électronique (All bands/EDFT) **[4]**, impliquant la minimisation de l'énergie totale **[5]**.

2.3 Optimisation géométrique

L'optimisation des géométries d'équilibre constitue souvent la première étape de l'étude théorique d'une molécule ou d'un solide. La détermination de la structure optimisée (et vaut mieux relaxée) d'un tel system passe par le calcul puis la minimisation des forces qui s'appliquent à chacun des atomes qui constituent une molécule ou un solide. Ces forces sont obtenues par le théorème de Hellmann-Feynman **[6]**. Si un Hamiltonien dépond d'un paramètre λ. La dérivée de l'énergie du système par rapport à λ s'écrit (avec $E_\lambda = \langle \Psi_\lambda | \hat{H}_\lambda | \Psi_\lambda \rangle$) :

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda'} \langle \Psi_\lambda | \hat{H}_\lambda | \Psi_\lambda \rangle |_{\lambda'=\lambda} + \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle \tag{2.1}$$

Le premier terme de (2.1) s'annule par le principe vibrationnel **[7]** et donc :

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

L'hamiltonien total du système dépond des positions des nucléons. Soit un noyau I de position R_I, la force exercée sur lui est donné par :

$$F_I = -\frac{\partial E}{\partial R_I} = \langle \Psi | -\frac{\partial \hat{H}}{\partial R_I} | \Psi \rangle = \int d^3 r \rho(r) \frac{Z_I (r - R_I)}{|r - R_I|} + \sum_{J \neq I} Z_I Z_J \frac{(R_I - R_J)}{|R_I - R_J|} \tag{2.3}$$

Cette équation peut être utilisée pour trouver les géométries d'équilibre et donc les paramètres de maille optimisés d'un solide cristallin en faisant varier toutes les R_I jusqu'à l'énergie soit minimale et $-\partial E / \partial R_I = 0$.

Dans le code CASTEP, l'optimisation des géométries est réalisée de manière auto cohérent grâce un algorithme de prédiction-correction nommé BFGS (Broyden, Fletcher et Shannon), il permet d'optimiser une cellule en présence de contrainte externe telle que la pression hydrostatique. L'optimisation de la géomètre est une procédure indispensable pour une structure moléculaire ou une structure cristalline.

2.4 Calcul de la structure des bandes électroniques

La structure des bandes des solides révèle les valeurs propres associées aux bandes de conduction et de valence suivant des directions spécifiques dans la zone Brillouin d'un cristal. A partir de la structure des bandes électroniques on détermine le gap d'énergie, qui est la différence entre la valeur d'énergie minimale de la bande de conduction et maximale de la bande de valence. Pour déterminer la structure des bandes électroniques d'un matériau, un calcul de l'énergie à un point (single-point énergie calculation) est d'abord effectué pour déterminer la densité de l'état fondamental. Ceci fixe la forme de l'Hamiltonien de Kohn-Sham, en suite est résolue pour donner les valeurs propres de Kohn-Sham correspondantes. Les valeurs propres sont calculées à un plus grand nombre de points-**k**, le long des directions spécifiques dans la zone de Brillouin. Les valeurs propres obtenues par la résolution des équations de Kohn-Sham permettent de générer des diagrammes de structure de bandes d'énergie et de la densité d'états électroniques. Dans les systèmes périodiques, l'énergie d'une bande varie en fonction de **k (relations de dispersion)**. 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 des bandes électroniques est obtenue en reliant pour chaque point k la valeur propre associée à une bande donnée. On obtient ainsi une courbe $E_{band} = f(dk)$ avec dk la distance séparant les différents points-**k**. Par exemple la figure (2.1) **[8]** montre la zone de Brillouin liée à la structure cubique, avec les points-**k** de haute symétrie, utilisées dans les calculs de la structure des bande. Les quatre points **k** de haute symétrie de la ZB pour le réseau cubique ont les coordonnées suivantes : $\Gamma(0.0.0)$, R (0.5 0.5 0.5), M (0.5 0.5 0) et X (0.5 0 0) .

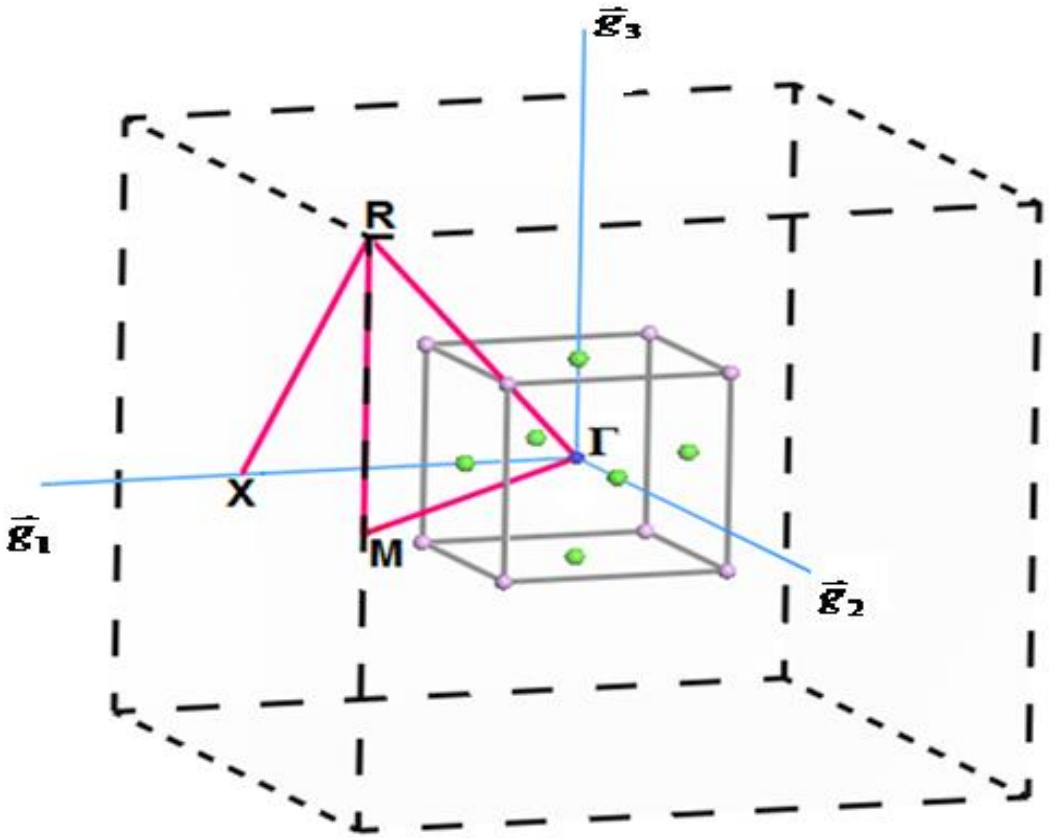


Figure 2.1 : Première zone de Brillouin pour le réseau cubique (Pm-3m) et les points-k de haute symétrie. ($\vec{g}_1, \vec{g}_2$ et $\vec{g}_3$ sont les vecteurs du réseau réciproque).

2.5 Calcul de la densité d'états électroniques

Un deuxième outil d'analyse des résultats est constitué des courbes de densité d'états électroniques totale (TDOS, *Total Densité of States*) ou de densité d'états électroniques partielles (PDOS, Partial density of states). La TDOS présente, sous forme d'histogramme, le nombre d'états mono électroniques en fonction de l'énergie. Les PDOS sont basées sur l'analyse des populations de Mulliken **[9]** et réalisées par projection des orbitales mono électroniques sur une base d'orbitales atomiques localisées autour des différents noyaux de la maille. Les PDOS permettent d'obtenir une identification approximative du type d'orbitales constituant chaque bande, en termes d'orbitales (*s*, *p*, *d*, ou *f*) des atomes constitutifs du système. La densité d'états (DOS) comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. Pour une bande *n*, la densité d'états est :

$$N_n(E) = \int \frac{dk}{4\pi} \delta(E - E_n(k)) \tag{2.4}$$

où $N_n(E)$ décrit la dispersion de la bande donnée et l'intégrale est déterminée sur toute la zone de Brillouin. Une représentation alternative de la densité d'états est basée sur le fait que le $N_n(E)dE$ est proportionnelle au nombre de vecteurs d'ondes permis dans la n^{ieme} bande dans la fenêtre d'énergie de E à $(E + dE)$. La densité d'états totale $N_n(E)$ est obtenue par sommation sur toutes les bandes. 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

Le calcul des charges atomiques et le transfert de charges entre les constituants d'un solide est très utile en chimie-physique. Le calcul des charges se fait généralement par une analyse de la population électronique dite de Mulliken **[10]**. 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 **[11]**. L'analyse de la population des états projetés résultants est ensuite effectuée en utilisant le formalisme de Mulliken. Cette technique est largement utilisée dans l'analyse des calculs de structure électronique réalisée avec des jeux de base LCAO.

2.7 Elasticité des matériaux et calcul des constantes élastiques C_{ij}

a. Cas des matériaux anisotropes : Lorsque la contrainte est appliquée sur un solide cristallin, celui-ci se déforme **[12]**. La loi de **Hooke** établit que la déformation est directement proportionnelle à la contrainte appliquée pour des déformations suffisamment faibles, c'est-à-dire dans les limites d'élasticité (le corps retrouve sa forme quand la contrainte est supprimée). La déformation longitudinale ε est reliée à la contrainte σ appliquée sur un fil solide isotrope, c-à-d, à une dimension, par la loi de Hooke $\varepsilon = S\sigma$ où *S* est appelé *constante d'élasticité* ou de *déformabilité*, (S à la dimension d'une $[surface]/[force]$ ou d'un $[volume]/[énergie]$) Réciproquement, la loi de Hooke inverse est $\sigma = C\varepsilon$ où C=1/*S* est appelé *constante de rigidité élastique* ou *module d'élasticité* (C à la dimension d'une $[force]/[surface]$ ou d'une $[énergie]/[volume]$) ; c'est aussi le *module de Young* (*E*).

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 **[13]** :

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

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 et des déformations sont symétriques ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ et $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$), les constantes d'élasticité S_{ijkl} et les constantes de rigidité C_{ijkl} doivent avoir les propriétés de symétrie suivantes :

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

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 :

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

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 les cristaux Hexagonal, il n'ya plus que cinq composantes indépendantes dans les matrices (S_{ij}) et (C_{ij}) :

$$(S_{ij}) = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{13} & S_{13} & S_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{66} \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

$$(C_{ij}) = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

b. Matériaux isotropes : pour les matériaux isotropes, on définit les quantités suivantes **[14]** :

- Module de Young (E) : le module de Young E est définit comme le rapport σ/ε dont la contrainte est unidimensionnelle, c-à-d : $E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$; avec par exemple suivant (ox) $\varepsilon = \varepsilon_{11} = \frac{\Delta L}{L_0}$ et $\sigma = \varepsilon_{11}.E$.

-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. En utilisant les notations de la **Figure (2.2)** **[15]**, le coefficient de Poisson est défini par :

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

On note que le coefficient de Poisson ν est sans dimension. Le changement de volume $\Delta V/V$ dû à la déformation du matériau peut être donné par la formule (uniquement valable pour de petites déformations) :

$$\frac{\Delta V}{V_0} = (1 - 2\nu) \cdot \frac{\Delta L}{L_0} \quad (2.16)$$

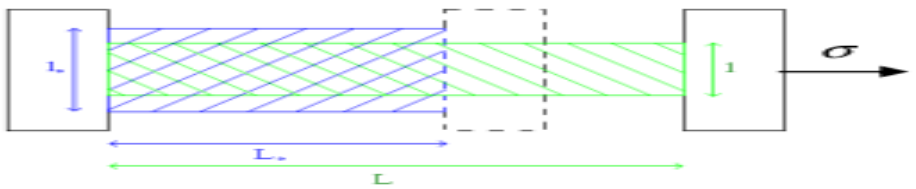


Figure 2.2: Un matériau soumis à une tension unidimensionnelle. Les parois de l'échantillon n'étant pas bloquées.

-**Module de cisaillement (G) :** mesure la résistance du matériau au changement de forme, la déformation est définie par le changement d'angle θ associe à la face de ce corps (voir **Figure 2.3**), pour de petits déplacements à :

$$\theta = \frac{w}{l} = \tan\theta \approx \theta \tag{2.17}$$

La loi de Hooke s'écrit dans ce cas :

$$\sigma = G \cdot \frac{w}{l} = G.\theta \tag{2.18}$$

D'où on définit le module de cisaillement ou de rigidité G, le rapport entre la contrainte de cisaillement appliquée et l'angle de déformation: $G = \frac{\sigma}{\theta}$

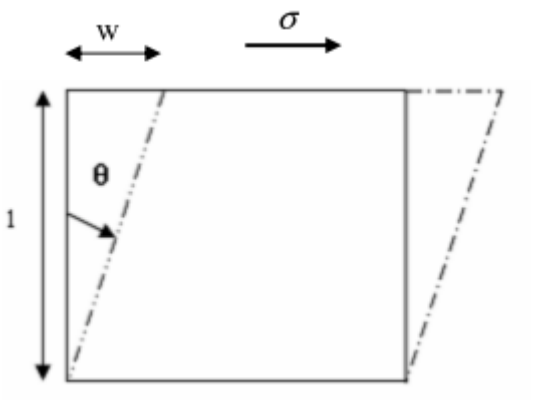


Figure 2.3 : *Essai de cisaillement.*

-Module de compression : Le module de compression est défini par :

$$B = -V\frac{dp}{dV} \tag{2.19}$$

Il mesure la résistance à une modification du volume dans les solides.

c. Calcul des constantes C_{ij} : Les méthodes pratiques de détermination des coefficients d'élasticité à partir des calculs de premiers principes fixent généralement soit la contrainte (stress) ou la déformation (strain) à une valeur finie. Avec un choix judicieux de la déformation appliquée, les coefficients élastiques peuvent être alors déterminés. L'application d'une déformation homogène donnée (strain) et le calcul de la contrainte en résultant nécessite beaucoup moins d'effort de calcul, puisque la cellule unité est fixée et seulement les

positions ioniques exigent l'optimisation. C'est la méthode implémentée dans le code CASTEP (finites train méthode).

2.8 Paramètres de calculs

Pour l'ensemble de nos calculs, nous avons utilisé pour l'évaluation de la fonctionnelle d'échange-corrélation, les deux approximations ; l'approximation de la densité local LDA développée par Ceperley et Adler **[16]** et analytiquement paramétrée par Perdew et Zunger **[17] .** 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 considérés dans nos calculs pour les différents atomes constituant les matériaux AIn_2P_2 (A=Ca, Sr) sont : Ca :$3s^2 3p^6 4s^2$; Sr :$4s^2 4p^6 5s^2$; P :$3s^2 3p^3$; In :$4d^{10} 5s^2 5p^1$. Les critères de convergence utilisés ici sont :

- Tolérance de l'énergie : 5.10^{-6}eV/atome.

- Tolérance des forces maximales : 0.01 eV/Å.

- Tolérance du stress maximal : 0.02 GPa.

- Tolérance du déplacement maximal : 5.10^{-4} Å.

Deux points techniques doivent être fixés dans un calcul de premier principe pour un matériau donné : la taille de la base d'ondes planes par le choix de l'énergie de *cutoff* et la qualité de l'échantillonnage de la zone de Brillouin par le choix de nombre de points-**k** dans l'espace du réseau réciproque. Ce dernier paramètre dépend fortement de la taille ainsi que la symétrie de la structure que nous voulons calculer. Il est important de noter que l'utilisation des pseudo- potentiels ultra-soft permet de réduire l'énergie de *cutoff* qu'il fallait utiliser pour aboutir à des bons résultats contrairement au pseudo potentiel à norme conservée. Puisque les matériaux étudiés dans ce travaille possèdent la même structure et ont des paramètres structuraux proches, nous avons utilisé les mêmes critères, énergie de *cutoff* et nombre de points k. Les tests de convergences que nous avons effectués nous ont conduits à choisir une énergie de coupure de 380 eV. L'échantillonnage de la zone de Brillouin a été réalisé en utilisant 35 points-**k** dans la partie irréductible, qui correspond à l'ensemble des points de Monkhorst-Pack (7×7×2). Pour les calculs des densités d'états totales et partielles, la ZBI a été échantillonnée avec une densité de maillage de (29×29×6) équivalent à120 points **k.**

Références

[1] Stewart J. Clark, Matthew D. Segall, Chris J. Pickard, Phil J. Hasnipm, Matt I. J. Probert, Keith Refson and Mike C. Payne, Z. Kristallogr. 220 (2005) 567.

[2] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.

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

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

[5] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias and J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. 64 (1992) 1045.

[6] R. Feynman, Phys. Rev. 56 (1939) 340.

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

[8] K. Haddadi, Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques descomposés antiperovskites de type XNCa 3, thèse doctorat (2013).

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

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

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

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

[15] A. Bedjaoui, Contribution à l'étude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés AlX (X=N, P et As), thèse de magister (2011).

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

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

Chapitre 3

Structure cristalline et élasticité des composés AIn_2P_2 (A= Ca, Sr)

3.1 Structure cristalline

Les composés AIn_2P_2 (A=Ca, Sr) sont classés comme des phases Zintl. Ils cristallisent dans la structure hexagonale de type $EuIn_2P_2$ qui dérive du groupe d'espace $P6_3/mmc$ (numéro 194 dans les tables cristallographiques)**[1]**. La structure cristalline du composé $CaIn_2P_2$est décrite dans la **Figure 3.1.** Elle contient deux formules chimiques, c-à-d : $Ca_2In_4P_4$. Les atomes sont positionnés aux positions Wyckoff suivantes A (Ca, Sr): 2a (0, 0, 1/2), In: 4f (2/3, 1/3, z_1) et P: 4f (1/3, 2/3, z_2) où z_1 et z_2 sont respectivement les coordonnées internes des atomes In et P.

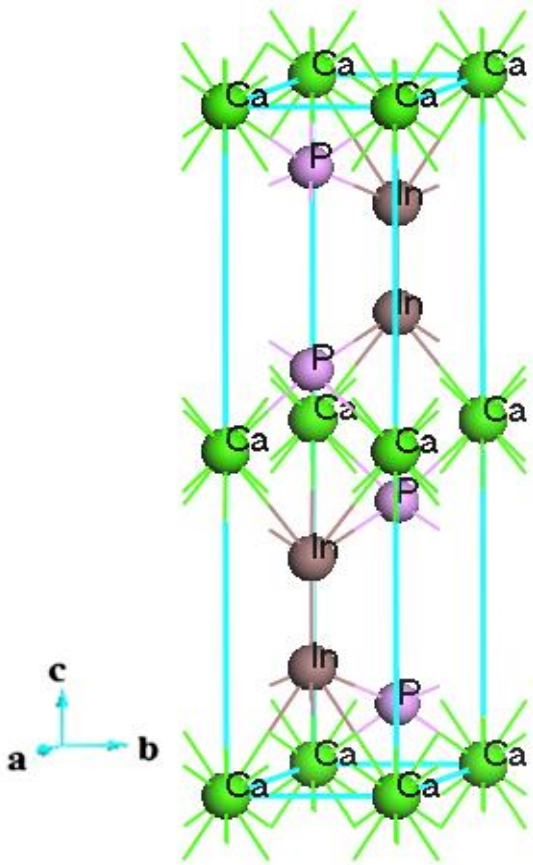


Figure 3.1: La structure cristalline du composé $CaIn_2P_2$.

Ainsi, la cellule unitaire est caractérisée par quatre paramètres structuraux ; deux constantes de réseau (a et c) et deux coordonnées internes (z_1 et z_2). Les valeurs expérimentales de ces paramètres à pression atmosphérique (P= 1atm) et température T= 90K, d'après la référence **[1]** sont données dans le **Tableau 3.1.** Dans le but de trouver la structure d'équilibre qui corresponde à l'énergie minimale, nous avons fait une optimisation géométrique avec relaxation des atomes des matériaux AIn_2P_2 par le code CASTEP avec 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*, *c*, espace de groupe et les 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 ; et finalement lancement du calcul, celui-ci s'arrête quand tous les critères de convergences sont vérifiés (voir chapitre 2). Les résultats d'optimisation et de relaxation à P=0GPa et T=0K, des différents paramètres sont aussi reportées dans le **Tableau 3.1** :

	a_0(Å)	c_0(Å)	V_0(Å^3)	z_0 (1)-In	z_0 (2)-P
$CaIn_2P_2$					
GGA	4,0382	17,3471	244,98	0,3304	0,3986
LDA	4,0175	17,0609	238,47	0,3309	0,3994
EXP	4,0220	17,4080	243,87	0,3290	0,3970
$SrIn_2P2$					
GGA	4,1099	17,7709	259,96	0,3284	0,3924
LDA	4,0973	17,4771	254,10	0,3290	0,3929
EXP	4,0945	17,8120	258,61	0,3280	0,3910

Tableau 3.1: Constantes du réseau (a et c), volume V, paramètres internes z_1 et z_1 à P=0 GPa.

Le calcul des incertitudes relatives des différentes grandeurs a permis d'une part la comparaison entre les résultats obtenus par les approximations LDA et GGA, et d'autre part la comparaison avec les résultats expérimentaux. L'incertitude relative est défini par $\frac{\Delta X}{X}(\%) = \left|\frac{X_{cal} - X_{\exp}}{X_{\exp}}\right| * 100$. Les résultats sont résumés dans le **Tableau 3.2** :

	Approximation	$\Delta a/a$ (%)	$\Delta c/c$ (%)	$\Delta V/V$ (%)
$CaIn_2P_2$	GGA	0,40	0,35	0,45
	LDA	0,11	1,99	2,27
$SrIn_2P_2$	GGA	0,38	0,23	0,52
	LDA	0,07	1,88	1,70

Tableau 3.2: les valeurs des incertitudes relatives.

D'après lesrésultats listés dans le **Tableau 3.2**, nous concluons que la méthode GGA donne des paramètres structurels proches des données expérimentales ; donc on utilise cette approximation pour étudier l'effet de la pression sur les structures cristallines des composés AIn_2P_2.

3.1.1Effet de la pression

Dans la **Figure 3.2** nous illustrons l'évolutiondes paramètres de réseau à savoir :*a* , *c*, z_1 , z_2 et *V* des composés AIn_2P_2 (A = Ca, Sr), en fonction de la pression hydrostatique (P=0, 5, 10, 15, 20 et 25 GPa).

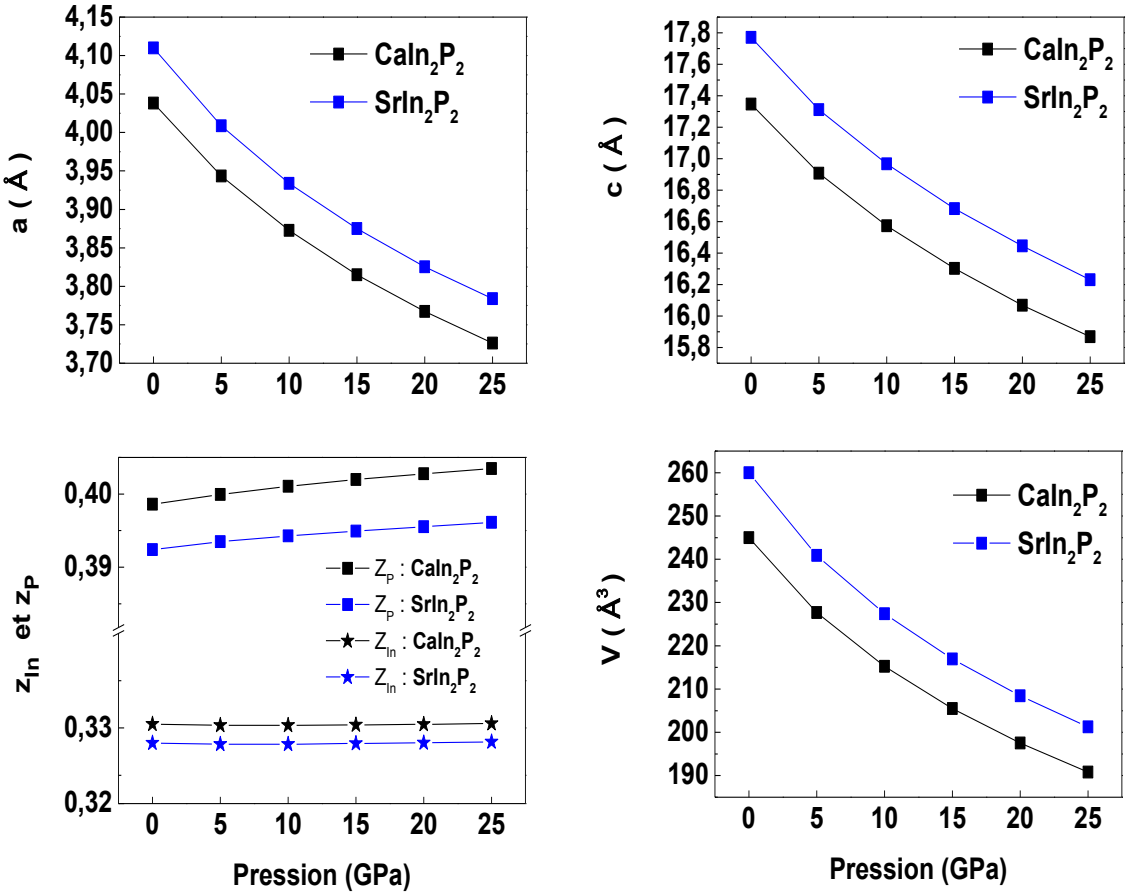


Figure 3.2 : Effet de la pression sur les paramètres structurels.

Quand, la pression appliquée augmente de 0 à 25GPa, la valeur de*c* diminue plus rapidement que celle du paramètre*a* ce qui indique que les deux matériaux considérés sont beaucoup plus compressibles le long de l'axe *c* que le long de l'axe *a*. Cela signifie que les matériaux

$CaIn_2P_2$ et $SrIn_2P_2$ sont plus rigides pour des contraintes appliquées le long de l'axe *a* que le long de l'axe *c*. La coordonnée z de l'atome P est plus sensible à la pression que celle de l'atome In qui pratiquement ne change pas de position avec les changements de la pression. On remarque aussi que le volume du composé $SrIn_2P_2$ diminue rapidement que celui du composé $CaIn_2P_2$. Donc, $SrIn_2P_2$ est plus compressible que $CaIn_2P_2$.

3.1.2Équation d'état de Birch-Murnaghan

L'équation d'état de Birch-Murnaghan publiée en 1947 **[2, 3]**, est une relation qui traduit la relation entre le volume d'un corps et la pression à laquelle est soumis. L'équation d'état de Birch-Murnaghan de troisième ordre est donnée par :

$$P(V)=\frac{3B}{2}\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{7}{3}}-\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{5}{3}}\right]\left\{1+\frac{3}{4}\left(B'-4\right)\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}}-1\right]\right\} \quad (3.1)$$

P représente la pression, *V* le volume, V_0 le volume à l'équilibre (P=0GPa), *B* le module de compression et *B'* est la dérivée du module de compression par rapport à la pression, ils sont obtenus en ajustant les données calculés P-V par l'équation 3.1 en utilisant le programme OriginLab.

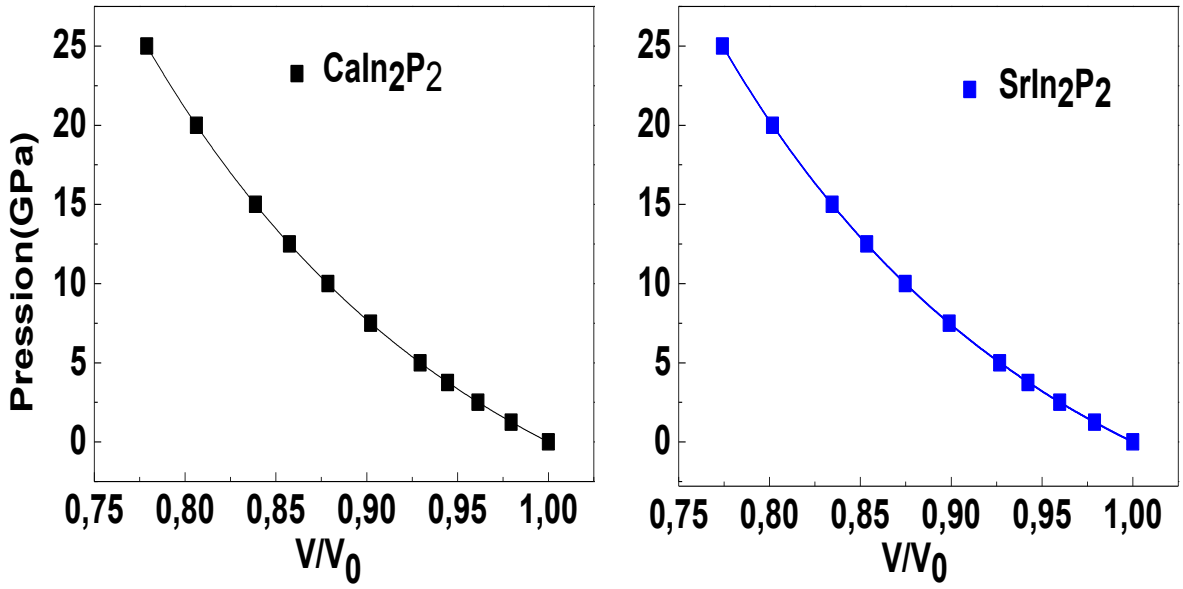


Figure 3.3 : Evolution de la pression en fonction du rapport V/V_0.

D'après les courbes de la **Figure 3.3**, on déduit les valeursde B et B`, les résultats sont résumés dans le **Tableau 3.3** :

	Approximation	B	B`
$CaIn_2P_2$	GGA	58,44	4,27
$SrIn_2P_2$	GGA	55,80	4,34

Tableau 3.3 : Les valeurs de B et B`.

3.2 Propriétés élastiques

3.2.1 Cas d'un monocristal

Un cristal hexagonal est décrit par cinq constantes élastiques : C_{11}, C_{33}, C_{44}, C_{12} et C_{13} **[4]**. Avec $C_{11,}$ C_{33} représentent l'élasticité longitudinale et les constantes élastiques C_{12}, C_{13} et C_{44} sont liées à l'élasticité de forme. Nous avons calculé les constantes C_{ij} des matériaux $CaIn_2P_2$ et $SrIn_2P_2$ à pression nulle par LDA et GGA les résultats sont résumés dans le **Tableau 3.4.**

		C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
$CaIn_2P_2$	GGA	112,34	30,43	31,55	105,60	32,35	41,18
	LDA	102,10	17,29	28,44	121,20	40,81	42,41
$SrIn_2P2$	GGA	103,84	27,59	30,33	99,78	32,48	38,69
	LDA	107,32	23,40	25,86	101,53	36,20	41,97

Tableau 3.4 : Les constantes élastiques C_{ij} calculées par GGA et LDA.

On peut voir que C_{11}, C_{33}, C_{12} et C_{13} de $CaIn_2P_2$ sont légèrement plus grands que celle de $SrIn_2P_2$, et la constante C_{44} presque la même, cela indique que la résistance au cisaillement dans $CaIn_2P_2$ est plus élevée que dans $SrIn_2P_2$. C_{11} est légèrement plus grand que C_{33} et C_{12} est légèrement plus petit que C_{13}, donc ces matériaux auraient une faible anisotropie d'un point de vue élastique. En outre, C_{44} est plus petit que C_{11} et C_{33}, ce qui reflète la faible résistance à la déformation par cisaillement par rapport aux déformations decompression.

La **Figure 3.4** montre la dépendance des constantes élastiques C_{ij} à la pression. On remarque que la constante élastique C_{ij} augmente avec l'augmentation de la pression sauf C_{44} qui diminue avec l'augmentation de pression. C_{11} est plus sensible à la variationde pressionpar rapport aux autres constantes élastiques, les composés AIn_2P_2 restent structurellement stables pour des pressions inférieures à 20GPa, par contre à 25GPa la valeur C_{44} égale à (- 0,53GPa) pour $CaIn_2P_2$ et (- 3,37GPa) pour $SrIn_2P_2$ cela indique l'instabilité mécanique de ces matériaux à cette pression.

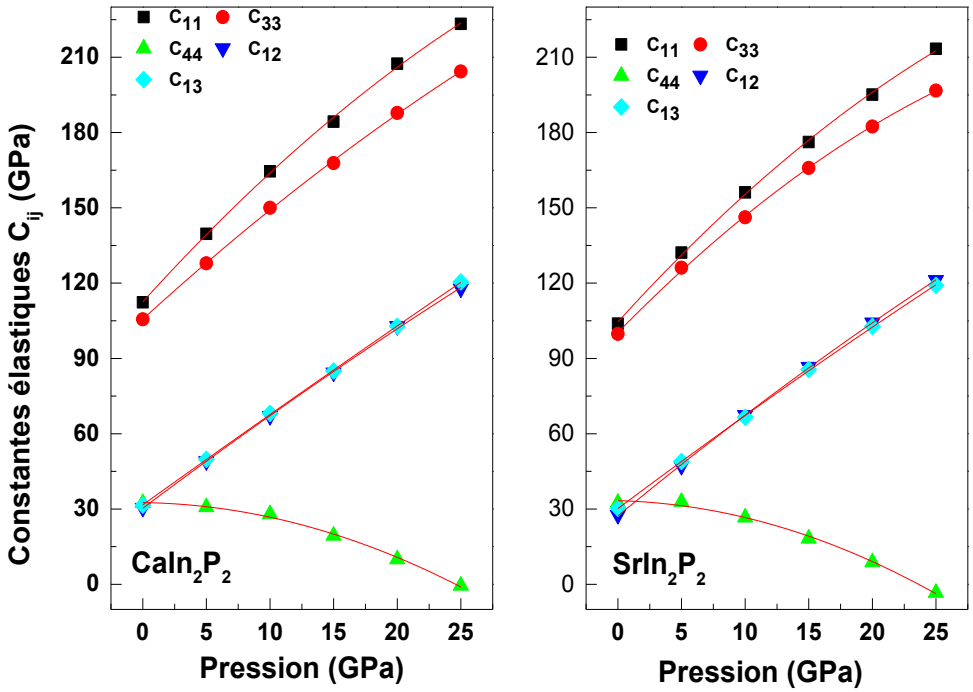


Figure 3.4: Dépendance des constantes élastiques C_{ij} de la pression (cas GGA).

3.2.2 Cas d'un poly-cristal

A partir des constantes élastiques monocristallines, les modules élastiques poly-cristallins (module de compression B, module de cisaillement G et module d'Young E) et le rapport de Poisson ν sont également estimés par les approximations de Voigt-Reuss-Hill (VRH) **[5-7]**. Dans les approximations de Voigt (V) et de Reuss (R),en terme des constantes élastiques C_{ij} ; le module de compression et le module de cisaillement (B_V, B_R, G_V, G_R)pour une structure hexagonale sont**[8]** :

$$B_V = \frac{2}{9}\left(C_{11} + C_{12} + C_{33} + 2C_{13} + \frac{1}{2}C_{33} \right) \tag{3.2}$$

$$G_V = \frac{1}{30}\left(7C_{11} - 5C_{12} + 12C_{44} + 2C_{33} - 4C_{13}\right) \tag{3.3}$$

$$B_R = C\left(C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}\right)^{-1} \tag{3.4}$$

$$G_R = \frac{5}{2}\left\{CC_{44}C_{66}\right\}\left\{3B_V C_{44}C_{66} + C\left(C_{44} + C_{66}\right)\right\}^{-1} \tag{3.5}$$

Avec : $C = \left(C_{11} + C_{12}\right)C_{33} - 2C_{13}^{\ 2}$ (3.6)

Les moyennes de Hill sont obtenues par $B_H = (B_V + B_R)/2$ et $G_H = (G_V + G_R)/2$. Le module d'Young E et le rapport de Poisson peuvent être obtenus en utilisant le module de compressionet le module de cisaillement :

$$E = E_H = \frac{9B_H G_H}{3B_H + G_H} \tag{3.7}$$

$$v = v_H = \frac{3B_H - 2G_H}{2(3B_H + G_H)} \tag{3.8}$$

Les valeurs de B_V, B_R, B_H, G_V, G_H, G_R, E et v des composés AIn_2P_2 sont affichées dans le **Tableau3.5**. Généralement, le module de compression est supposé comme une mesure de la résistance au changement de volume à une pression appliquée, les valeurs du module de compression de $CaIn_2P_2$ et $SrIn_2P_2$ montrent qu'ils ont une résistance importanteau changement de volume à P=0GPa. En outre, le module de cisaillement, est une mesure de la résistance aux déformations réversibles (changement de forme). Les présents résultats calculés démontrent que $CaIn_2P_2$ a le plus grand module de cisaillement, puis suivi par $SrIn_2P_2$. En outre, le module de Young fournit une mesure de la rigidité unidirectionnelle du solide. Plus le module de Young est grand, plus le matériau est rigide. A partir des valeurs calculées, Nous trouvons que le module de Young de $CaIn_2P_2$ est 90,78 GPa plus grand que celui de $SrIn_2P_2$ 86,57GPa, ce qui indique que $CaIn_2P_2$ est beaucoup plus rigide que $SrIn_2P_2$. La valeur obtenue coefficient de Poisson v pour les deux composés est 0,24.

	Approximation	B_R (GPa)	B_V (GPa)	B_H (GPa)	G_R (GPa)	G_V (GPa)	G_H (GPa)	E (GPa)	v	B/G
$CaIn_2P_2$	GGA	57,45	57,48	57,47	36,49	36,91	36,70	90,78	0,24	1,57
	LDA	51,82	52,64	52,23	41,41	41,56	41,49	94,25	0,24	1,25
$SrIn_2P2$	GGA	53,77	53,77	53,77	35,05	35,23	35,14	86,57	0,23	1,53
	LDA	51,81	51,82	51,82	38,78	38,95	38,86	91,93	0,21	1,33

Tableau 3.5 : Modules élastiques à P=0GPa.

Le rapport entre le module de compression et le module de cisaillement (B/G), proposé par Pugh **[9]**, peut prédire la nature fragile ou ductile des matériaux. Un rapport B/G élevé est associé à la ductilité, alors qu'une valeur faible corresponde à la nature fragile. La valeur critique qui sépare le matériau ductile et fragile est d'environ(1,75). Dans ce travail, la valeur de(B/G) égale à (1,57) pour $CaIn_2P_2$ et (1,53) pour $SrIn_2P_2$, ils sont inférieurs à la valeur critique (1,75). Cela signifie que AIn_2P_2 sont des composés fragiles. D'autre part, le rapport

de Poisson *v*, peut également être utilisé pour distinguer la fragilité de la ductilité dans les matériaux intermétalliques. La faible valeur de *v* (0,24) signifie qu'un changement de volume important est associé à sa déformation, cela indique que $CaIn_2P_2$ et $SrIn_2P_2$ sont classés comme étant fragiles.

3.3Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudiéles propriétés structurales et élastiques des composés AIn_2P_2 avec A= Ca ou Sr sous l'effet de pression (0 à 25 GPa) par le code CASTEP, en utilisant les approximations GGA et LDA avec un pseudo potentiel ultra soft. Nos résultats montrent que ces composés sont fragiles et les constantes de réseau sont comparables aux mesures expérimentales existantes.

Références

[1] JaphethF. Rauscher, CathieL. Condron, TanyaBeault, Susan M. Kauzlarich, Newell Jensen, Peter Klavins, SamuelMaQuilon, Zachary Fiskand Marilyn M. Olmstead, *ActaCrystallogr C. 65, (2009)69-73*.

[2] Murnaghan, F. D. (1944). *"The Compressibility of Media under Extreme Pressures"*.Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America.**30** (9): 244–247.

[3] Birch, Francis (1947). "Finite Elastic Strain of Cubic Crystals".Physical Review.**71** (11): 809–824.

[4] V. Milman, M.C. Warren, J. Phys.: Condens. Matter 13 (2001) 241.

[5] A. Reuss, Z. Angew, Math. Mech. 8 (1929) 55.

[6] W. Voigt, Lehrbush der Kristallphysik, Taubner, Leipzig (1928).

[7] R. Hill, Proc. Phys. Soc. Lond. A 65 (1952) 349

[8] S. Aydin, M. Simsek Journal of Alloys and Compounds *509 (2011) 5219–5229*

[9] S.F. Pugh, Philos. Mag. 45, 843 (1954).

Chapitre 4

Structure électronique des composés AIn_2P_2 (A=Ca, Sr)

4.1 Zone de Brillouin

Le réseau réciproque d'un réseau de Bravais est l'ensemble des points $\vec{k}$ tels que : $e^{i\vec{K}.\vec{R}} = 1$ pour tous les vecteurs positions $\vec{R}$ du réseau de Bravais. Un cristal peut se décrire comme un réseau aux nœuds du quel se trouvent des motifs : atome, ion, molécule. Si l'on appelle $(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$ les vecteurs définissant la maille élémentaire, ces vecteurs définissent une base de l'espace direct. On peut définir les vecteurs définissant une base dans le réseau réciproque par $(\vec{e}_1^*, \vec{e}_2^*, \vec{e}_3^*)$ vérifiant **[1]** :

$$\vec{e}_i.\vec{e}_j^* = \delta_{ij} \begin{cases} 2\pi & si\ i = j \\ 0 & si\ i \neq j \end{cases}$$

Ce qui donne : $\vec{e}_1^* = \frac{\vec{e}_2 \Lambda \vec{e}_3}{V}$, $\vec{e}_2^* = \frac{\vec{e}_3 \Lambda \vec{e}_1}{V}$, $\vec{e}_3^* = \frac{\vec{e}_1 \Lambda \vec{e}_2}{V}$ Avec : $V = \vec{e}_1.(\vec{e}_2 \Lambda \vec{e}_3)$

Par définition, la zone de Brillouin est l'équivalente de la maille de Wigner-Seitz dans le réseau réciproque. Pour une structure Zintl AIn_2P_2, la première zone de Brillouin est représentée dans la **Figure 4.1**.

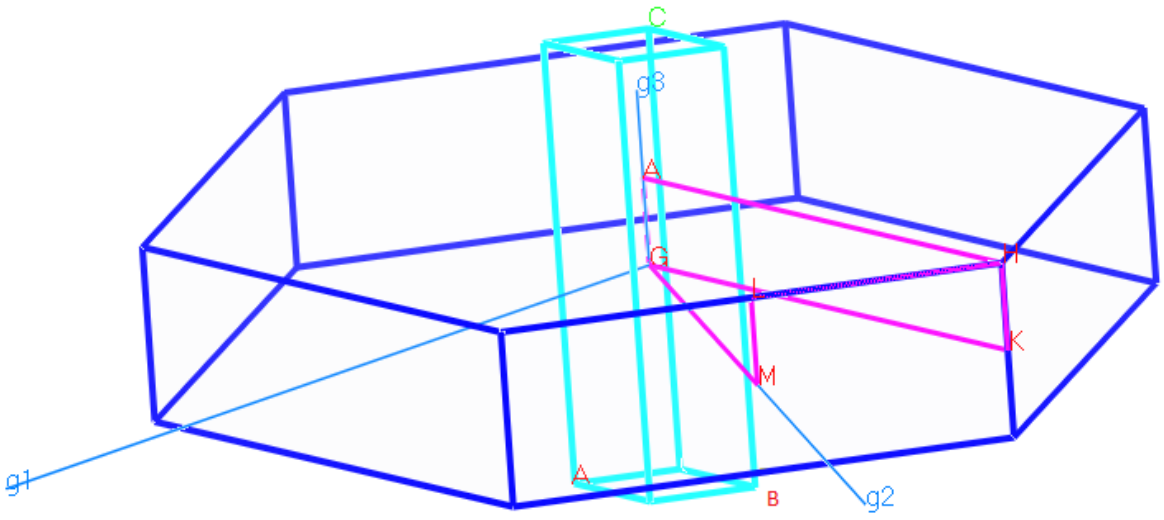


Figure 4.1: la zone de Brillouin des composés AIn_2P_2 (A, B et C sont les vecteurs du réseau direct) et ($\vec{g}_1, \vec{g}_2$ et $\vec{g}_3$ sont les vecteurs du réseau réciproque).

Cet espace du réseau réciproque est caractérisé par des points et des directions qui ont un intérêt particulier, ils sont nommés les points et les directions de haute symétrie et qui peuvent être déterminés à l'aide de la théorie des groupes.Les points de haute symétrie pour une structure hexagonale sont :G(0,0,0) ; A(0,0, 1/2) ; H(-1/3, 2/3, 1/2) ; K(-1/3, 2/3, 0) ;
M(0, 1/2, 0) **;** L (0,1/2, 1/2).

4.2 Structure des bandes

La structure des bandes électroniques traduit la relation de dispersion E=f(k). La structure électronique de la bande de valence et la bande de conduction déterminent le gap d'énergie (bande interdite) et les autres propriétés des matériaux. Les structures de bandes calculées aux points de haute symétrie de la zone de Brillouin et le long des directions entre elles pour les composés $CaIn_2P_2$ et $SrIn_2P_2$ sont montrées dans les **Figures 4.2** (cas GGA) **et 4.3** (cas LDA).

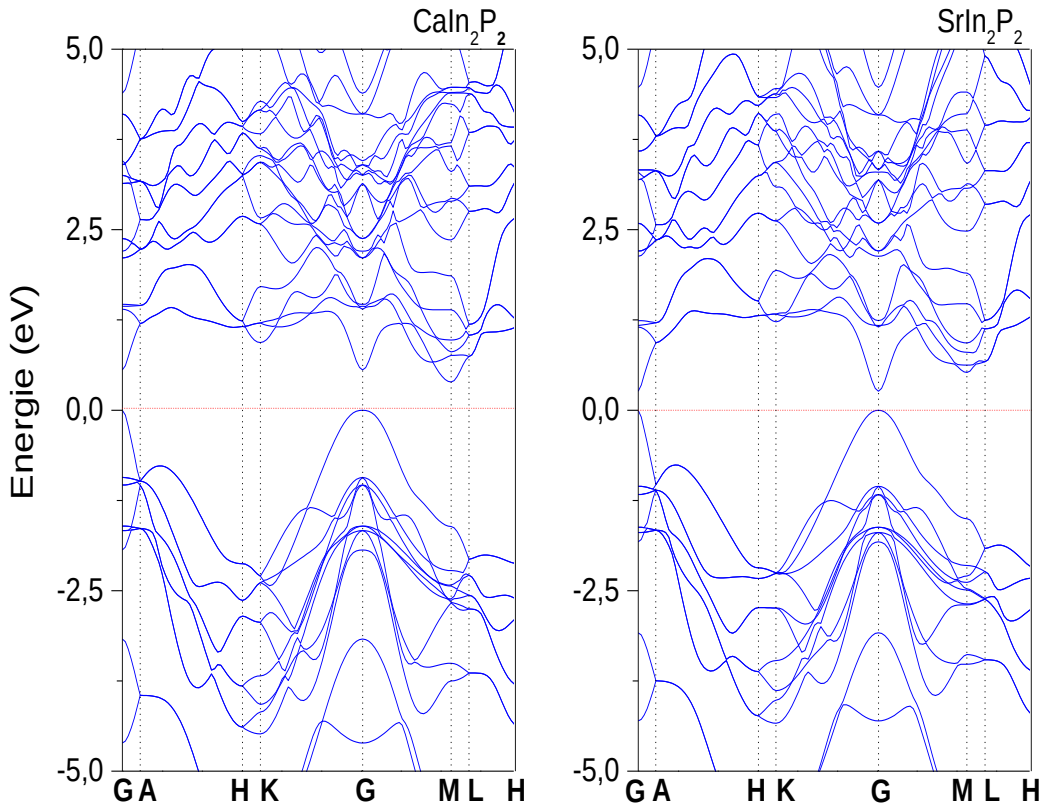


Figure4.2 : Courbes de dispersion de bandes électroniques obtenues par GGA.

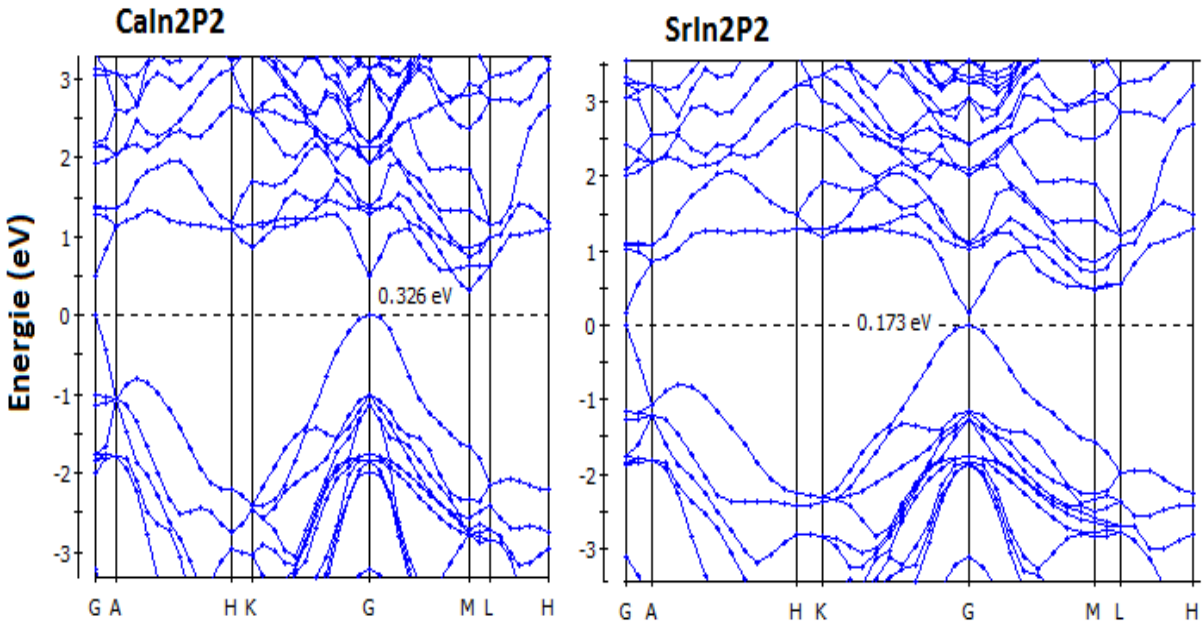


Figure 4.3 : Courbes de dispersion de bandes électroniques obtenues par LDA.

Pour le composé $CaIn_2P_2$, les paramètres optimisés du réseau à P=0GPa par GGA ont données un gap de (0,39) eV suivant la direction G-M, de type indirect, entre la bande de valence maximale au point G et la bande de conduction minimale au point M. Pour le composé $SrIn_2P_2$, notre calcul a donné un gap direct G-G de (0,28) eV. Il est intéressant de noter que la substitution de l'atome Ca par l'atome Sr conduit à réduire le gap énergétique. Nous avons rassemblé dans le **Tableau 4.1** Certains gaps de natures directes et indirectes (cas GGA) pour les deux matériaux étudiés ici, qui sont des caractéristiques importantes des structures de bandes.

	Direction	G-G	G-M	G-K
$CaIn_2P_2$	Eg (eV)	0,56	0,39	0,94
$SrIn_2P2$	Eg (eV)	0,26	0,52	1,23

Tableau 4.1: Gaps d'énergie Eg (eV) suivant certaines directions (GGA).

Ainsi, nous constatons que ces composés sont des semi-conducteurs caractérisés par des gaps étroits. Tous les états de conduction et de valences présentent une forte dispersion, qui se manifestera par une mobilité élevée des électrons et des trous, en particulier au voisinage du point G, au centre de la zone de Brillouin.

4.2.1 Effet de la pression sur le gap d'énergie

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à l'effet de la pression sur la nature des gaps obtenus par GGA. Il faut noter que la pression hydrostatique affecte significativement la valeur et la nature des gaps d'énergie des deux composés, comme illustré sur la **Figure 4.4**
à environ 15,87 GPa, le minimum de la bande de conduction de $CaIn_2P_2$ se déplace avec une pression croissante du point M à pression nulle jusqu'au point K dans la zone de Brillouin, tandis que le haut de la bande de valence reste au point G quelle que soit la pression appliquée. A environ 3,60 GPa, le caractère de gap de $SrIn_2P_2$ change de nature directe G-G à une nature indirect G-M; Le minimum de la bande de conduction se déplace avec une pression croissante du point G à pression nulle au point M dans la zone de Brillouin, alors que le haut de la bande de valence reste au point G quelle que soit la pression appliquée.

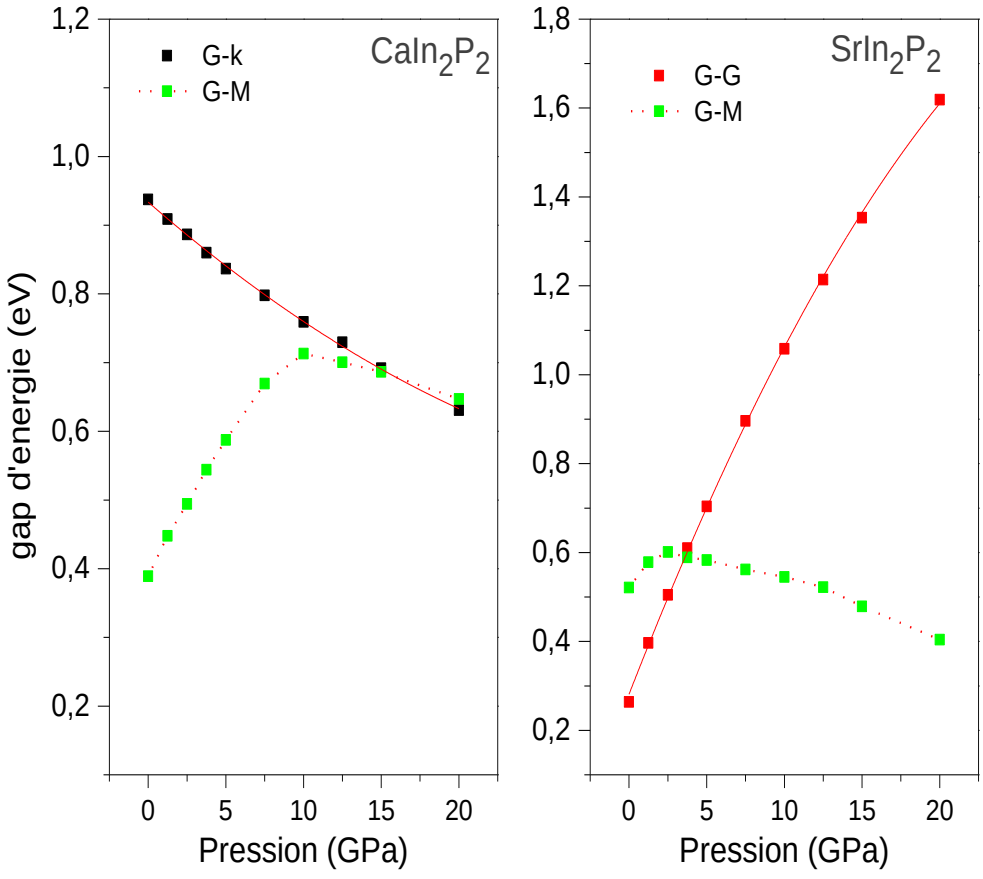


Figure 4.4: Variation des gaps des énergies G-K, G-M et G-G en fonction de la pression.

4.3 Densités d'états totales et partiales (TDOS, PDOS)

Pour obtenir plus de détail physique de la structure électroniquede AIn_2P_2 (A = Sr, Ca), la **Figure 4.5** montre la densité totale DOS (états /eV/unité de cellule) et partiell PDOS (états /eV/atome) à 0GPa. De cette figure, nous voyons que la densité totale des états s'étend d'environ -12,5 eV à 17,5 eV. Les bandes ayant l'énergie la plus faible comprise entre -12 et -9 eV correspondent à l'hybridation entre P(s), In (s, p, d) et A (d, s).

La gamme d'énergie de -7 eV à -4.5 eV sont les hybridations entre les orbitales In(s, p) et P(p, s) avec une petite contribution des états A(d). L'intervalle d'énergie de - 4.5 eV à 0.0 eV sont principalement dus aux états P (p) et In (p, s) et A (d, s). Au-dessus du niveau de Fermi (0.0 eV à 17.5eV), le DOS provient principalement des états A(d, s), In (p, s) et P (p) avec une contribution de A (s). Dans la DOS total de AIn_2P_2 (A = Ca, Sr), la caractéristique la plus importante est la présence d'une vallée près du niveau de Fermi et cette vallée est désignée comme un gap étroit.

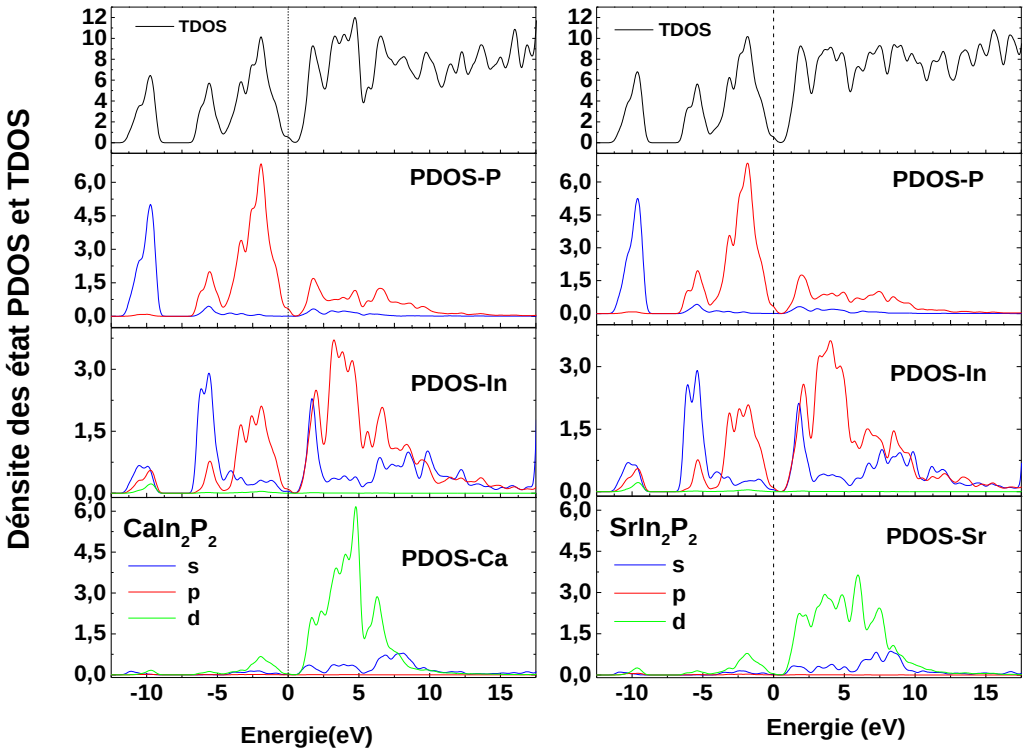


Figure 4.5: Calcul des densités totales et partielles des états.

4.4 Conclusion

Les conclusions les plus importantes de ce chapitre sont les suivantes :

- Ces matériaux sont des semi-conducteurs de gaps étroits.
- Le composé $CaIn_2P_2$ montre un gap de caractère indirect, par contre $SrIn_2P_2$ montre un gap direct à P=0GPa.
- La densité d'états a indiqué les contributions des états individuels des atomes composant les deux matériaux.
- Nous avons conclu également que les liaisons dans les composés sont de type mixte (covalent – ionique) à cause des fortes hybridations entre les atomes In et P.

Références

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

Conclusion générale

Dans ce mémoire de master 2 en physique des matériaux, nous avons effectués une étude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés AIn_2P_2 (A = Ca, Sr) sous l'effet de la pression hydrostatique, variant de 0 à 25 GPa, par le code CASTEP en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique. L'effet d'échange-corrélation a été traité aux moyens des approximations GGA (approximation du gradient généralisé) et LDA (approximation de la densité locale). Nos principaux résultats sont résumés comme suit :

- *Les propriétés structurales*

- Les paramètres de la structure cristalline (a et c) et les coordonnées internes (z_1 et z_2) sont en bon accord avec les valeurs expérimentales.

-D'après les résultats de calcul des incertitudes relatives, nous avons conclu que l'approximation GGA donne des paramètres structurels proches des données expérimentales

- *Propriétés élastiques*

- À partir des valeurs des constantes élastiques C_{ij} obtenues, nous avons constaté que : $C_{11}>C_{33}$ et $C_{12}<C_{13}$, donc, les ces matériaux sont caractérisés par une anisotropie élastique remarquable.

- Les composés AIn_2P_2 restent structurellement stables pour des pressions inférieures à 20GPa.

- Le rapport de Pagh ($B/G_{CaIn2P2}$ =1,57, $B/G_{SrIn2P2}$ =1,53) <1,75 indiquant une nature fragile pour ces matériaux.

- *Propriété électroniques*

- Les structures de bandes calculées pour les deux composés montrent la présence d'un gap indirect pour $CaIn_2P_2$ suivant la direction G-M et égal 0,39 eV (GGA), 0,33 eV(LDA) ; un gap direct pour $SrIn_2P_2$ suivant la direction G-G de 0,28 eV (GGA) et 0,17eV (LDA). Donc, ces composés sont des semi-conducteurs de gaps étroits.

- La pression appliquée (0-20GPa) a un effet seulement sur la bande de conduction ; et le haut de la bande de valence reste au point G quelle que soit la pression appliquée.

- L'analyse de la densité d'états a permis d'identifier les contributions individuelles des atomes composant les deux matériaux.

Finalement, d'après nos expériences courtes sur l'utilisation du code CASTEP, il s'avèreque ce programme est très utile pour la prédiction des propriétés physiques fondamentales des matériaux.

Abstract

The aim of our master-Thesis is to study the structural, elastic and electronic properties of the AIn_2P_2 Zintl compounds under the effect of the hydrostatic pressure (0-25GPa). We have used the CASTEP code. It is based on the density functional theory (DFT). The exchange-correlation effect was treated using GGA and LDA approximations. The obtained structural results are in good agreement with the experimental findings and the elastic properties show that these compounds are mechanically stable for pressures less than 20 Gpa, but fragile. The analysis of the band structure shows that the AIn_2P_2 (A= Ca, Sr) materials are semiconductors with narrow band gaps.

Résumé

Le but de notre mémoire est d'étudier les propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés AIn_2P_2 sous l'effet de la pression hydrostatique (0-25GPa). Nous avons utilisé le code CASTEP; il est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'effetd'échange-corrélation a été traité en utilisant les deux approximations GGA et LDA. Les résultats structurels obtenus sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et les propriétés élastiques montrent que ces composés sont mécaniquement stables pour P < 20 GPa mais restent fragiles. L'analyse de la structure électronique montre que les deux composés AIn_2P_2 (A=Ca, Sr) appartiennent à la famille des semi-conducteurs de gaps étroits.

ملخص

في هذا العمل، قمنا بدراسة ا لخصائص البنيوية، المرونية والإلكترونية في إطار نظرية دالية الكثافة الإلكترونية DFT، للمركبات زنتل AIn_2P_2 (A=Ca, Sr) بواسطة برنامج CASTEP، استنادا إلى طريقة شبه الكمون. تم التعامل مع تأثير التبادل والترابط باستخدام التقريبات LDA وGGA . كما تم البحث عن حالات التوازن للمادة المدروسة عند درجة حرارة T=0K لقيم الضغط المختلفة بين 0 و 25GPa. تتفق القيم التي تم الحصول عليها بشكل جيد جدا مع النتائج التجريبية. كما قمنا بحساب ثوابت المرونة Cij عند ضغوط مختلفة. لاحظنا أنه يتحقق الاستقرار الميكانيكي للمركبات المدروسة لضغط أقل من 20 GPa. وقد تم حساب البنية الإلكترونية وكثافة الحالات الإلكترونية الكلية والجزئية. التحليل الإلكتروني يشير إلى أن المركبات تتصرف مثل أشباه الموصلات مع ضيق في فجوات الطاقة.