

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° : PH/MAT/20/2021



DOMAINE : Sciences de la matière

FILIERE: Physique

OPTION: Physique des Matériaux.

**Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique**

Réalisé par:

Saadi Zahia

Intitulé

**Contribution a l'étude des propriétés physique de la famille
pérovskites en utilisant la théorie
du pseudo-potentiel.**

Soutenu devant le jury composé de:

BLIZAK Salah	Université de M'sila	Président
GHEBOULI Mohamed Amine	Université de M'sila	Encadreur
BOUFERRACHE Karim	Université de M'sila	Examinatrice

Année universitaire 2021/2022

REMERCIEMENT

Je commence par remercier Allah qui m'a donné de l'énergie et du temps pour réaliser ce travail.

*Je remercie très sincèrement mon encadreur **Dr. Mohamed Amine GHEBOULI** de proposer et diriger ce travail, mais surtout il a mis à ma disposition tous les moyens nécessaires. Je suis très reconnaissant envers lui pour son aide, ses conseils, sa compétence, mais aussi sa haute modestie.*

Mes remerciements vont aussi à tous les membres de jury qui ont évalué ce travail.

Mes remerciements vont aussi à ma mère, mon père, mes frères, mes collègues et mes amis pour leur soutien et leur encouragement.

Enfin à tous qui ont contribué de près ou de loin dans les cycles durant ma formation.

DEDICACES

Je dédie ce travail aux plus chères personnes dans ma vie:

- *Ma mère et mon père.*
- *Mes frères et mes sœurs.*
- *Mes amis et collègues et tous ceux qui m'ont encouragé.*
- *Tous mes enseignants.*

Sommaire

<i>Introduction générale</i>	4
Chapitre I	5
Semi-conducteurs :Généralités et propriétés	5
<i>Partie 1 : Généralités sur les semi-conducteurs</i>	6
1.1. Introduction	6
1.2. Type de semi-conducteurs	6
1.2.1. Semi-conducteur pur ou intrinsèque	6
1.2.2. Semi-conducteur dopé ou extrinsèque	6
1.2.2.1. Semi-conducteur extrinsèque de type N.....	7
1.2.2.2. Semi-conducteur extrinsèque de type P	7
1.3. Classification des semi-conducteurs	7
1.4. Les pérovskites.....	8
1.4.1. Bref historique.....	8
1.4.2. Différents types de pérovskite	9
1.4.3. Domaines d'application	9
<i>Partie 2: Propriétés des semi-conducteurs</i>	10
2.1. Propriétés structurales.....	10
2.1.1. Réseau cristallin.....	10
2.1.2. Réseau réciproque.....	10
2.1.3. Première zone de Brillouin.....	11
2.1.4. Paramètres de maille	12
2.2. Propriétés mécaniques	13
2.2.1. Constantes élastiques	13
2.2.2. Facteur d'anisotropie	15
2.2.3. Module de compression	15
2.2.5. Module de Young	16
2.2.6. Coefficient de Poisson	16
2.3. Propriétés électroniques	17
2.3.1. Bandes d'énergie	17
2.3.2. Structure électronique	18
2.3.3. Gap direct.....	18
2.3.4. Gap indirect.....	19
2.3.5. Densité électronique	19
2.4. Propriétés optiques	19
Références	19
Chapitre II	22
Méthodes ab-initio etoutil de simulation	22
1. Introduction	23
2. Equation de Schrödinger.....	23
3. Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique)	24

4. Approximation de Hartree	24
5. Approximation de Hartree-Fock	25
6. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	27
6.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn	27
6.1.1. Premier théorème	27
6.1.2. Deuxième théorème	27
6.2. Approximation de Kohn et Sham	28
6.3. Approximation de la densité locale (LDA)	29
6.4. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	30
6.5. Cycle auto-cohérent [21]	30
7. Méthode du pseudo-potentiel.....	32
7.1. Introduction.....	32
7.2. Théorème de Bloch.....	32
7.3. Echantillonnage de la première zone de Brillouin	33
7.4. Energie de coupure	33
7.5. Approximation du cœur gelé.....	34
7.6. Construction du pseudo-potentiel.....	34
7.6.1. Pseudo-potentiel à norme conservée	34
7.6.2. Pseudo-potentiel ultra soft ‘doux’ (US-PP).....	35
7.6.3. Application du pseudo-potentiel	35
7.6.4. Génération du pseudo-potentiel	36
8. Outil de simulation : Code CASTEP	36
Références	38
Chapitre III	41
Etude du Semi-conducteur CsCaF₃	41
1. Introduction	42
2. Propriétés structurales.....	42
2.1. Paramètres d’entrée	42
2.2. Convergence Ecut et points k	43
2.3. Paramètre de maille	44
2.4. Module de compression	45
3. Propriétés électroniques	48
3.1. Structure de bandes et gap d’énergie.....	48
3.2. Densités d’états totale (TDOS) et partielle (PDOS)	49
4. Propriétés optiques	51
4.1. Fonction diélectrique	51
4.2. Indice de réfraction	52
4.3. Conductivité optique	52
4.4. Absorption, réflexion et perte optiques.....	53
Références	56
Conclusion générale	58

Résumé

Le travail présenté dans ce mémoire consiste en une étude théorique, dans le cadre du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des pseudo-potentiels (PP), avec les ondes planes (PW) implémentés dans le code CASTEP. Deux pérovskites $KaXF_3$ ($X= Ca, Mg$) cristallisées dans la structure cubique, ont été caractérisées en étudiant leurs propriétés structurales (Paramètre de maille), mécaniques (module de compression, constantes élastiques, facteur d'anisotropie, module de cisaillement, module d'Young et coefficient de Poisson), électroniques (structure de bandes, le gap énergétique, les densités d'états totale TDOS et partielle PDOS) et optiques (fonction diélectrique, indice de réfraction, fonction de perte, l'absorption, la réflectivité et la conductivité optique). Les résultats obtenus, en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) et celle du gradient généralisé (GGA), sont comparés aux résultats théoriques disponibles dans la littérature.

Mots clés : CASTEP, DFT, GGA, LDA, Semi-conducteur, Pérovskite, $KaXF_3$ ($X= Ca, Mg$).

Abstract

The work presented in this dissertation consists of a theoretical study, within the framework of the formalism of the density functional theory (DFT) and the pseudo-potentials (PP) approach, with plane waves (PW) as implemented in the CASTEP code. Two perovskites $KaXF_3$ ($X= Ca, Mg$) crystallized in the cubic structure, were characterized by studying their structural (lattice constant), mechanical (bulk modulus, elastic constants, anisotropy factor, shear modulus, Young's modulus and Poisson's ratio), electronic (band structure, band gap, TDOS and PDOS) and optical (dielectric function, refractive index, loss function, absorption, reflectivity and optical conductivity) properties. The obtained results, using the local density approximation (LDA) and the generalized gradient approximation (GGA) are compared with the theoretical results available in the literature.

Liste des Tableaux

<i>Table au</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
I.1	Réseau réciproque et son paramètre de maille.	11
III.1	Paramètres d'entrée des composés CsCaF ₃ .	42
III.2	Paramètre de maille du composé CsCaF ₃ calculé par GGA et LDA.	45
III.3	Module de compressibilité à l'équilibre et sa dérivée des composés CsCaF ₃ .	46

Liste des figures

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
I.1	Tableau périodique de Mendeleïev.	8
I.2	La pérovskite CsCaF ₃	9
I.3	Première zone de Brillouin de la structure Pm $\bar{3}$ m .	12
I.4	Maille conventionnelle de la structure pérovskite de type ABF ₃ .	13
I.5	Essai de cisaillement.	15
I.6	Orientation des différentes déformations d'une éprouvette.	16
I.7	Élargissement des niveaux énergétiques lorsque le nombre d'atomes rassemblés augmente.	17
I.8	Schéma d'une structure de bandes (bande de valence en vert et bande de conduction en bleu).	18
II.1	Cycle auto-cohérent dans la résolution des équations de Kohn-Sham .	31
III.1	Maille conventionnelle du composé CsCaF ₃ .	43
III.2	Courbe de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (a) et du nombre de points k (b) dans CsCaF ₃ .	44
III.3	Effet de la pression sur le volume normalisé dans les composés CsCaF ₃ (b).	46
III.4	Effet de la pression sur les constantes élastiques (a) GGA et (b) LDA.	47

III.5	Structure de bande du composé CsCaF ₃ , (a) LDA et (b) GGA).	48
III.6	Effet de la pression sur le gap fondamental dans CsCaF ₃ dans les approximations GGA et LDA.	49
III.7	Densité d'état totale et partielle du composé CsCaF ₃ par LDA.	50
III.8	Densité d'état totale et partielle du composé CsCaF ₃ par GGA.	51
III.9	Courbe de variation de la fonction diélectrique CsCaF ₃ .	52
III.10	Indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour CsCaF ₃ .	53
III.11	Effet de la longueur d'onde sur la conductivité du composé CsCaF ₃ .	53
III.12	L'absorption dans CsCaF ₃ .	54
III.13	La réflectivité dans CsCaF ₃ .	54
III.14	Fonction de perte dans CsCaF ₃ .	55

Introduction générale

Introduction générale

Le choix du matériau est rigoureusement indissociable de l'intérêt que peut présenter la substance en question pour l'obtention d'un objet fini. Au cours de l'histoire, différentes recherches pour la maîtrise des matériaux ont été à l'origine de plusieurs révolutions technologiques. En conséquence et en moins d'un siècle, l'homme est passé du problème de prouver l'existence des atomes à celui de les manipuler un par un et de les assembler en matériaux aux propriétés spécifiques, pour divers domaines d'application selon les besoins.

Cependant, bien que la complexité expérimentale et le coût exorbitant, pour la réalisation de matériaux voulus, a posé problème aux chercheurs, cela les a conduits à entrevoir une issue alternative. En effet, c'est à partir de la souplesse et poussée géante de l'outil informatique que la simulation numérique a pris un pas de plus que les expériences et les a nourri de données pour les valider.

Plusieurs méthodes de simulation ont vu le jour pour le calcul prédictif des différentes propriétés des systèmes les plus complexes. Parmi elles, on cite les méthodes des premiers principes (*ab-initio*), qu'on a adoptés dans le présent travail, en exploitant le code CASTEP.

Par ailleurs, on est intéressé aux matériaux semi-conducteurs de structure pérovskite qui ont été et sont toujours l'objet de nombreuses études, vu leur abondance sur terre, la simplicité relative de leur cristal et leurs propriétés remarquables fréquemment observées (supraconductivité, catalyse, ferroélectricité, piézoélectricité, magnétorésistance géante, transition métal-isolant ...etc), en particulier on cite les composés CsCaF_3 .

Ainsi, nous avons agencé le présent mémoire en trois chapitres, une introduction et une conclusion générale. Le premier chapitre, sur les matériaux semi-conducteurs, résume des généralités et leurs propriétés essentielles. Le second chapitre formule le cadre théorique de la méthode utilisée: la DFT et la méthode du pseudo-potentiel. Le dernier chapitre expose les résultats obtenus de notre simulation concernant la caractérisation de la pérovskite étudiée.

Chapitre I

Semi-conducteurs : Généralités et propriétés

Partie 1 : Généralités sur les semi-conducteurs

1.1. Introduction

Découvert au 19ème siècle, un semi-conducteur est une substance, généralement un élément ou un composé chimique solide ou liquide, qui peut conduire l'électricité dans certaines conditions mais pas dans d'autres. Il a une conductivité électrique intermédiaire entre celle des conducteurs ($\sim 10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et des isolants ($\sim 10^{-22}$ à $\sim 10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Les semi-conducteurs ont acquis une importance considérable dans notre société. Ils sont à la base de tous les composants électroniques et optoélectronique qui entrent dans les dispositifs informatiques, de télécommunication, des appareils électroménagers etc.

Dans le présent chapitre, on donne un aperçu général sur ce qui caractérise ce type de matériau.

1.2. Type de semi-conducteurs

On distingue deux types de semi-conducteurs pur et dopé.

1.2.1. Semi-conducteur pur ou intrinsèque

C'est un semi-conducteur idéal, régulier et sans défauts structuraux, caractérisé par l'égalité du nombre d'électrons de la bande conduction et celui des trous de la bande de valence. Les porteurs de charge sont créés par excitation thermique des électrons de valence. Il faut noter aussi que le niveau de Fermi intrinsèque E_F se trouve au voisinage du centre de la bande interdite.

Remarque :

Les semi-conducteurs intrinsèques sont purement théoriques, car il est quasi-impossible de fabriquer des cristaux parfaitement réguliers et monoatomiques. Par conséquent, les études s'orientent vers le second type de semi-conducteurs.

1.2.2. Semi-conducteur dopé ou extrinsèque

Le dopage des semi-conducteurs intrinsèques par des impuretés bien choisies [1], leur permet d'avoir une majorité (ou supériorité) des porteurs de charge (électrons ou trous) dans la bande de conduction ou bien dans la bande de valence. L'introduction de ces dopants

perturbe les bandes interdites, en créant des états accessibles à l'intérieur de ces bandes et rend le gap plus perméable, tout en gardant une neutralité globale de charge dans le matériau [2]. Ainsi, selon le dopage, on a des semi-conducteurs extrinsèques de type N ou de type P.

1.2.2.1. Semi-conducteur extrinsèque de type N

C'est un semi-conducteur dopé N, par des impuretés de type donneurs, qui peut céder des électrons excédentaires faiblement liés à ces atomes, ce qui leur confère un plus de liberté dans le réseau cristallin. Par conséquent, un niveau d'énergie supplémentaire s'introduit dans la bande de conduction, avec l'ionisation positive des atomes donneurs. Ce type N de semi-conducteurs a pour particularité d'avoir des électrons majoritaires dans la bande de conduction et des trous minoritaires dans la bande de valence.

1.2.2.2. Semi-conducteur extrinsèque de type P

C'est un semi-conducteur dopé P, par des impuretés de type accepteurs, qui peut créer un excès de trous. Par conséquent, un niveau d'énergie supplémentaire s'introduit dans la bande de valence, avec l'ionisation négative des atomes accepteurs. Ce type P de semi-conducteurs a pour caractéristique d'avoir des trous majoritaires dans la bande de valence et des électrons minoritaires dans la bande de conduction.

1.3. Classification des semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont ordonnés en groupes d'atomes qui les constituent suivant leurs caractéristiques et selon leur composition chimique. Les chiffres romains (I, II, III, IV, V, VI ...) font référence aux colonnes du tableau périodique des éléments.

Ainsi, la première classe comporte les semi-conducteurs les plus célèbres comme le silicium Si, le germanium Ge et l'étain Sn de la IV^{ème} colonne du tableau périodique de Mendeleïev. La deuxième classe regroupe les atomes Be, Mg, Ca, Sr, Ba du II^{ème} groupe du même tableau. On trouve dans la troisième classe N, P, As, Sb du V^{ème} groupe, tandis que la cinquième et la sixième classes contiennent, respectivement, les éléments chimiques du III^{ème} groupe (B, Al, Ga, In) et ceux du VI^{ème} groupe (O, S, Se, Te).

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

Le tableau périodique des éléments est présenté avec les périodes (1 à 7) et les groupes (I à VIII A, I à VIII B). Les éléments sont classés par couleur selon leur nature chimique : Métaux (bleu), Métaux alcalins (orange), Métaux alcalino-terreux (jaune), Métaux de transition (vert), Métaux (rouge), Métaalloïdes (orange), Non-métaux (bleu), Chalcogènes (jaune), Halogènes (vert), Gaz nobles (bleu). Les Lanthanides et Actinides sont placés en dessous du tableau principal.

Informations supplémentaires :
 - MASSE ATOMIQUE RELATIVE (1)
 - GROUPE IUPAC
 - GROUPE CAS
 - NOMBRE ATOMIQUE
 - SYMBOLE
 - NOM DE L'ÉLÉMENT
 - ETAT PHYSIQUE (25 °C; 101 kPa): Ne - gaz, Fe - solide, Hg - liquide, Tc - synthétique
 - Copyright © 2017 Eni Generalis

(1) Atomic weights of the elements 2013. Pure Appl. Chem., 88, 265-291 (2016)

Figure I. 1. Tableau périodique de Mendeleïev [3].

Il faut noter que toute combinaison ou alliage d'éléments semi-conducteurs de groupes différents donne un semi-conducteur binaire ou ternaire ou quaternaire dont les propriétés lui confèrent un tel ou tel intérêt. Comme exemple, on cite la famille des Pérovskites connus par leurs propriétés physiques très intéressantes.

1.4. Les pérovskites

1.4.1. Bref historique

Ce fut A.B. Kemmerer qui avait découvert la première pérovskite pendant une expédition en 1839, dans les montagnes russes de l'Oural, plus précisément dans la mine d'Achmatovsk. Dans la même année, cette structure fut étudiée ultérieurement par le minéralogiste allemand Gustav Rose (1798-1873). C'est un solide cristallin inorganique, minéral naturel, appelé titanate de calcium, de formule KCaF_3 , possédant un aspect gris métallique (Figure I.2) et une morphologie cubique. Gustav Rose dédia cette découverte au

minéralogiste russe Lev Alexeïevitch Perovski (1792-1856), d'où provient finalement l'appellation "Pérovskite" [4].



Figure I.2. La pérovskite (CsCaF_3).

Par la suite, plusieurs découvertes d'autres oxydes iso structuraux comme CaTiO_3 , de formulation ABO_3 (tels que SrTiO_3 , KTaO_3 , BaSnO_3 , etc...) ont engendré la "famille Pérovskite", constituée à l'époque uniquement d'oxydes inorganiques. Et ce n'est qu'après plus d'un siècle de sa première découverte, que la structure de KCaF_3 fut confirmée, par la première analyse aux rayons X en 1957, sur un monocristal [5].

1.4.2. Différents types de pérovskite

A partir de l'occupation des sites A et B, on peut décrire deux catégories de pérovskites:

- **Les pérovskites simples:** pour lesquels les deux sites A et B sont occupés par un seul type d'atome, comme les composés: CsCaF_3 , NaTaO_3 , LaFeO_3
- **Les pérovskites complexes:** pour lesquels l'un des deux sites A ou B est occupé simultanément par deux types d'atomes selon des proportions complémentaires, par exemple les composés utilisés dans la fabrication des condensateurs: $\text{PbMg}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3$, $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$, $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ [6].

1.4.3. Domaines d'application

Les pérovskites à base de Flores accomplissent un rôle essentiel dans de nombreuses applications technologiques, alors qu'elles trouvent leur voie vers l'utilisation industrielle comme les capteurs [7, 8], la magnétorésistance [9, 10], le transistor [11], les cellules solaires

[12], mémoires holographiques [13], la supraconduction déjà utilisée dans des trains à lévitation magnétique au Japon etc...

Ces composés sont étudiés d'une manière intensive ces dernières années, en raison de leurs propriétés optoélectroniques, de leur abondance et leur faible cout. Grace à leurs propriétés extraordinaires, les pérovskites sont donc des candidats attrayants dans le développement de nouveaux matériaux pour répondre aux besoins de nouveaux marchés, en particulier de l'électronique moderne.

Partie 2: Propriétés des semi-conducteurs

Chaque matériau interagit différemment avec des agents extérieurs, cette particularité de comportement est dite propriétés de ce matériau.

2.1. Propriétés structurales

Dans l'étude des propriétés structurales d'un matériau, on détermine le système cristallin et la constante du réseau. Par ailleurs, ces propriétés structurales ont une grande importance dans la détermination de certaines propriétés physiques telles que l'élastique, électronique Et pour ce faire, on doit connaître la structure cristalline du matériau en question qui n'est autre que l'arrangement, à l'échelle atomique, des éléments le constituant dans un réseau cristallin.

2.1.1. Réseau cristallin

La plus importante caractéristique des cristaux est celle de l'arrangement périodique des éléments qui le constituent, dans un réseau cristallin, suivant les trois directions de l'espace tridimensionnel et suivant un ordre strict. On rappelle qu'il existe 14 types de réseaux nommés « réseaux de Bravais » tels que le réseau cubique centré (CC), cubique à faces centrées (CFC) etc. Parmi les structures dans lesquelles les semi-conducteurs cristallisent en générale, on cite les structures : diamant, blende de zinc (cubique), wurtzite (hexagonale), NaCl, la pérovskite etc...

2.1.2. Réseau réciproque

Tout réseau de Bravais a un réseau réciproque qui est un ensemble des vecteurs \vec{G} tels que $e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}} = 1$ pour tous vecteur position \vec{R} de ce réseau de Bravais. Ce réseau réciproque est lui-même un réseau de Bravais et son réseau réciproque est le réseau de Bravais de départ.

Pour les mailles simples, la maille réciproque est la même que la maille directe. Cependant, il n'y a pas de signification physique réelle du réseau réciproque puisqu'il est adopté pour un point de vue purement géométrique, et simplifie certains calculs.

La connaissance de la maille primitive est nécessaire pour déterminer le réseau réciproque, comme le montre le tableau suivant présentant les différents réseaux réciproques des systèmes cubiques :

Réseau direct paramètre	Réseau réciproque paramètre
Cubique a	Cubique a
Cubique centré a	Cubique faces centrées $2\pi/a$
Cubique faces centrées a	Cubique centré $4\pi/a$

Tableau I.1. Réseau réciproque et son paramètre de maille.

Plusieurs phénomènes physiques se produisant dans un espace périodique tel qu'un cristal, en particulier les phénomènes de propagation, peuvent être décrits à partir de l'espace réciproque, qui est un espace des vecteurs d'onde.

2.1.3. Première zone de Brillouin

En physique du solide, la première zone de Brillouin est définie d'une manière unique comme la maille primitive dans l'espace réciproque. Elle est définie de la même manière que la maille de Wigner-Seitz dans le réseau de Bravais [14] et s'identifie à celle-ci dans l'espace réciproque.

La première zone de Brillouin pour la structure pérovskite cubique est montrée sur la figure I.4 exposant les points de hautes symétries suivants:

- ✓ Le point Γ ayant les coordonnées du centre $k_{\Gamma} = (0,0,0)$.
- ✓ Le point X situé au centre d'une facette appartenant à l'un des axes k_x , k_y ou k_z avec l'une des faces carrées. Nous avons donc $k_X = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, 0, 0 \right)$.
- ✓ Le point M ayant les coordonnées $k_M = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right)$.
- ✓ Le point R se trouvant sur l'un des sommets des faces carrées et de coordonnées $k_R = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right)$.

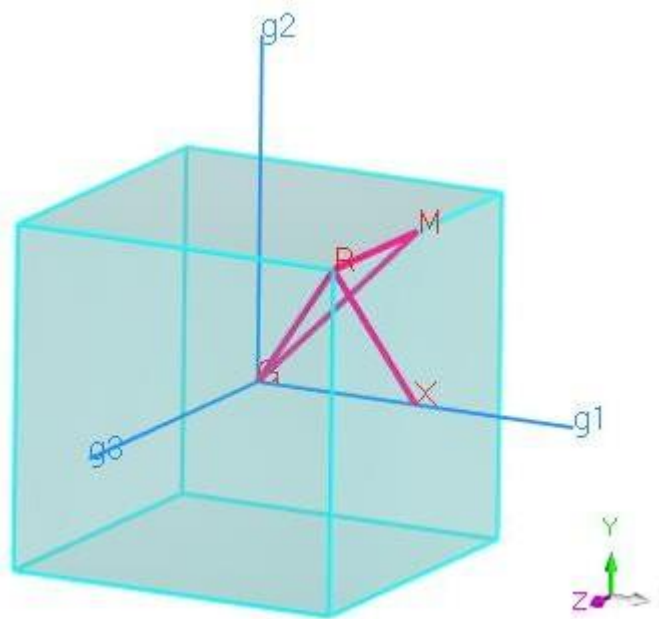


Figure I.3. Première zone de Brillouin de la structure $Pm\bar{3}m$.

2.1.4. Paramètres de maille

Les paramètres de maille signifient les dimensions de la maille élémentaire du réseau cristallin [15]. Dans le cas le plus complexe, qui est le réseau triclinique, on a 6 paramètres: trois dimensions a , b et c , et trois angles alpha, bêta et gamma. Dans le cas du réseau cubique, on ne cite qu'un paramètre de maille, a (puisque $a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Comme notre étude est basée sur des composés pérovskites qui cristallisent dans une structure de groupe de symétrie $Pm\bar{3}m$ (# 221), ce réseau cristallin est cubique simple dont la maille de base est constituée des atomes A, B et F aux positions A (0, 0, 0), B (1/2, 1/2, 1/2) et F (0.5, 0.5, 0), F (0.5, 0, 0.5) et F (0, 0.5, 0.5).

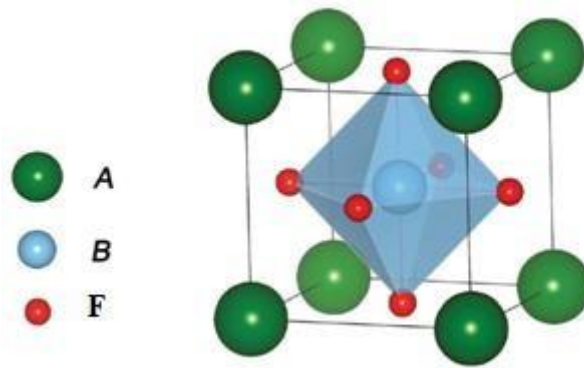


Figure I. 4. Maille conventionnelle de la structure pérovskite de type ABF_3 [16].

2.2. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques représentent la réaction des matériaux aux applications des sollicitations extérieures telles que la compression, la traction, le cisaillement... Elles dépendent essentiellement des forces de liaisons qui existent entre les atomes constituant le matériau.

2.2.1. Constantes élastiques

Les constantes élastiques traduisent la disposition d'un matériau à se déformer en réponse à une contrainte donnée. En général, un matériau anisotrope se déforme si on lui applique une contrainte σ . Dans les limites d'élasticité, cette déformation est proportionnelle à la contrainte qu'on lui a appliquée. Selon la méthode développée par Nielson et Martin [17], la loi de Hooke généralisée montre que les composantes du tenseur contrainte σ_{ij} sont des fonctions linéaires des composantes du tenseur déformation ϵ_{kl} , où la constante de proportionnalité définit le tenseur constantes élastiques C_{ijkl} .

Dans le cas de la structure cubique, le nombre des constantes élastiques se réduit à trois constantes indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} et par symétrie, la loi de Hooke s'écrit [18, 19] :

$$\sigma_{ij} = \sum_{ijkl} C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (I. 1)$$

Ainsi, le tenseur contrainte est donné par :

$$[\sigma_{ij}] = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (\text{I. 2})$$

Le tenseur déformation est :

$$[\varepsilon_{kl}] = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \quad (\text{I. 3})$$

Dans le cas des matériaux à symétrie cubique, le tenseur constantes élastiques s'écrit :

$$[C_{ijkl}] = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (\text{I. 4})$$

On distingue deux constantes de rigidité C_{11} et C_{12} et une constante de cisaillement C_{44} donnée par :

$$C_{44} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \quad (\text{I. 5})$$

Les constantes élastiques C_{12} et C_{44} agissent essentiellement sur la forme. La combinaison de C_{12} avec C_{11} donne le module de compressibilité et celui de cisaillement. Ces constantes élastiques sont exprimées en fonction des coefficients de Lamé λ et μ par les relations [20, 21] :

$$C_{11} = \lambda + 2\mu, \quad C_{12} = \lambda \quad \text{et} \quad C_{44} = \mu \quad (\text{I. 6})$$

2.2.2. Facteur d'anisotropie

L'anisotropie est la propriété d'une grandeur physique d'être dépendante de la direction. Elle est exprimée par un facteur dit facteur d'anisotropie défini par Zener [22]:

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{I.7})$$

Pour les cristaux isotropes $A = 1$, par contre si $A \neq 1$ les matériaux sont anisotropes [23].

2.2.3. Module de compression

La variation relative de volume V sous l'effet d'une pression hydrostatique appliquée définit le module de compressibilité d'un matériau (en anglais Bulkmodulus) noté B . Son expression en fonction des constantes élastiques est la suivante [24]:

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{I.8})$$

2.2.4. Module de cisaillement

Le module de cisaillement ou de rigidité est une grandeur physique propre à chaque matériau et qui intervient dans la caractérisation des déformations, sous un certain angle, causées par des efforts de cisaillement.

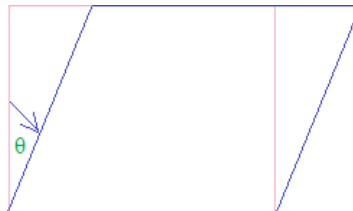


Figure I.5. Un essai de cisaillement.

On exprime le module de cisaillement G de Hill par la relation suivante:

$$G = \frac{\sigma}{\theta} = \frac{g_V + g_R}{2} = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \quad (\text{I.9})$$

Où g_V et g_R sont respectivement le module de cisaillement de Voigt et le module de cisaillement de Reuss pour les structures cubiques [25,26] exprimés par:

$$g_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5}, \quad g_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (\text{I. 10})$$

2.2.5. Module de Young

Le module de Young, dit aussi module d'élasticité (longitudinale) ou module de traction, est la constante reliant la contrainte de traction σ à la déformation ϵ d'un matériau tant qu'il est élastique et isotrope. On peut l'exprimer en fonction des constantes élastiques ou en fonction des coefficients de Lamé ou encore en fonction des modules de compressibilité B et de cisaillement G de Hill, par les formules suivantes [27] :

$$E = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{(\lambda + \mu)} = \frac{C_{12}(3C_{12} + 2C_{44})}{(C_{12} + C_{44})} = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{I. 11})$$

2.2.6. Coefficient de Poisson

Le coefficient de Poisson ν représente la contraction de la matière perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué ou à son allongement [18].

Son expression est donnée par:

$$\nu = \frac{(l_0 - l)/l_0}{(L - L_0)/L_0} = -\frac{\Delta l/l_0}{\Delta L/L_0} \quad (\text{I. 12})$$

La figure I.6 montre les déformations longitudinale et transversale que subit une éprouvette sous contrainte appliquée:

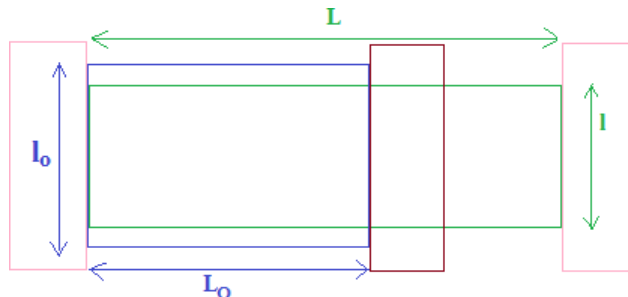


Figure I.6. Orientation de différentes déformations d'une éprouvette.

Pour de petites déformations, le changement de volume $\Delta V/V$ dû à la déformation du matériau est

$$\frac{\Delta V}{V_0} = (1 - 2\nu) \frac{\Delta L}{L_0} \quad (\text{I. 13})$$

On peut aussi exprimer le coefficient de Poisson à partir des constantes élastiques ou en fonction des coefficients de Lamé ou aussi en fonction du module de compressibilité B et celui de cisaillement de Hill G:

$$\nu = \frac{C_{12}}{2(C_{12} + C_{44})} = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (I.14)$$

Il est important de noter que le coefficient de Poisson traduit la nature des liaisons dans la substance.

2.3. Propriétés électroniques

2.3.1. Bandes d'énergie

Les électrons dans un atome isolé ont des niveaux d'énergie permis bien définis, par contre s'ils sont dans un réseau d'un cristal leur comportement va être différent [28]. En effet, dans les éléments de faible distance interatomique, la présence d'atomes voisins génère une interférence entre les niveaux permis de chaque atome, entraînant des états très proches et quasi continus surnommés bandes d'énergie (figure I.7).

Les matériaux se caractérisent par leurs électrons localisés dans des bandes d'énergie séparées par des bandes interdites ou trous d'énergie ou encore gaps. La bande de valence complètement remplie est ce qu'on appelle la plus haute bande permise occupée, contrairement à la bande de conduction qui est la bande vide la plus basse permise.

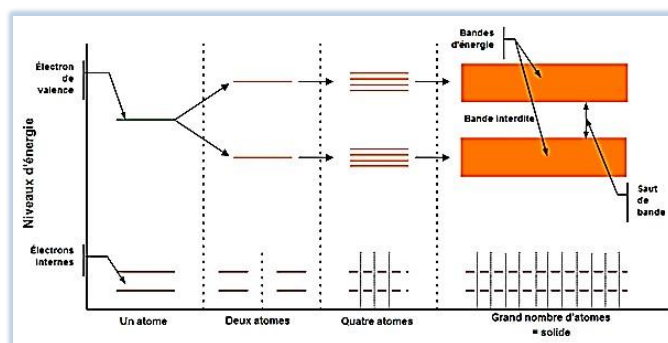


Figure I.7. Élargissement des niveaux énergétiques lorsque le nombre d'atomes rassemblés augmente.

2.3.2. Structure électronique

La structure de bandes d'un semi-conducteur est très importante pour étudier les transitions optiques et les photoémissions ainsi que la réalisation des dispositifs en optoélectronique. Elle permet de déterminer la nature du gap et sa valeur, ainsi que les transitions optiques possibles. On représente le diagramme énergétique en étudiant l'énergie comme fonction du vecteur d'onde, dans une direction cristallographique du réseau réciproque. Ce diagramme montre les extrémités des bandes de conduction et de valence ainsi que les différents points de haute symétrie, dans la première zone de Brillouin de l'espace réciproque (figure I.8).

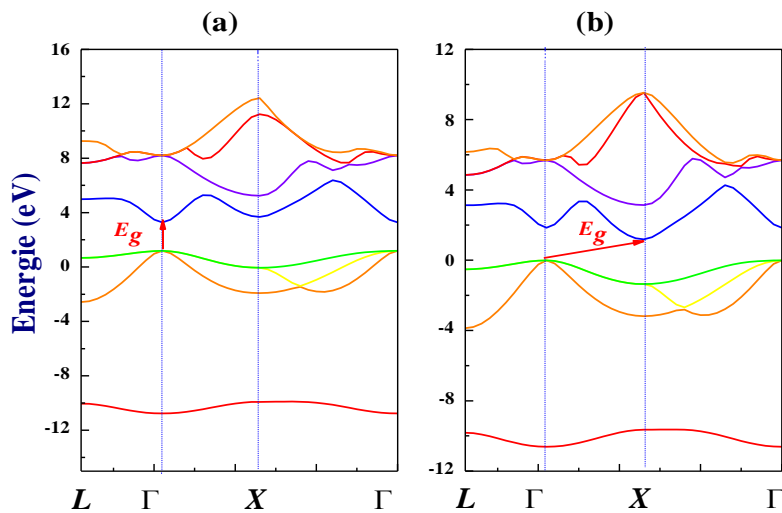


Figure I.8. Schéma d'une structure de bandes (bande de valence en vert et bande de conduction en bleu).

2.3.3. Gap direct

On dit que le gap est direct lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent à valeur voisine du vecteur d'onde k sur le diagramme énergétique au centre de la zone de Brillouin (fig.I.8 (a)). La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace. Dans les applications en émission de lumière, les matériaux à gap direct sont privilégiés. En effet, comme les extrémités de bandes sont situées à des valeurs de k semblables, la probabilité de recombinaison radiative des porteurs est importante.

2.3.4. Gap indirect

Le gap est dit indirect lorsque le maximum de bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent à des valeurs distinctes du vecteur d'onde k , dans la zone de Brillouin (fig.I.8 (b)). La transition électronique entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction, se faisant avec un changement de vecteur d'onde, est accompagnée par le changement de la quantité de mouvement des électrons ($\Delta\vec{p} = \hbar\Delta\vec{k} \neq \vec{0}$) et leur bande de conduction correspond à des électrons de grande masse effective, ce qui engendre leur faible mobilité.

2.3.5. Densité électronique

La densité électronique totale permet de connaître la distribution électronique et le nombre d'états électroniques d'énergie donnée, précise la nature de liaisons entre les éléments constituant le matériau et montre l'origine de ses propriétés électroniques et optiques.

Le traitement de cette densité se fait dans l'espace direct, car on l'obtient par intégration, sur la zone de Brillouin, en utilisant la méthode des tétraèdres [26]. La projection de la densité électronique totale sur les harmoniques sphériques s, p, d et f, donne la densité électronique partielle qui informe sur les propriétés physiques et chimiques des matériaux.

2.4. Propriétés optiques

Les propriétés optiques d'un matériau reflètent l'interaction de ce dernier avec le rayonnement électromagnétique. En effet, tout passage de la lumière par le matériau change les caractéristiques du rayonnement en modifiant son vecteur ou son intensité de propagation.

Références

- [1] Christian Ngo, Hélène Ngo "Physique des semi-conducteurs" 4e édition-Dunod, Paris, 114 (2012).
- [2] Luc LASNE, "Physique et technologie des composants de puissance", université de Bordeaux 1 (2003).

-
- [3] J. Meija and al. "Atomicweights of the elements 2013", *Pure Appl. Chem.*, 88, 265-291 (2016).
- [4] R. Gustav. "De novisquibusdamfossilibus, quae in montibusuraliisinveniuntur", *Ann. Phys.* 48, 558 (1839).
- [5] H. F. Kay and P. C. Bailey. "Structure and Properties of CaTiO₃". *Acta Cryst.* 10, 219 (1957).
- [6] M. A. Hentati, "Effets des inhomogénéités locales et des contraintes extérieures sur les propriétés diélectriques et structurales des monocristaux PZN-x% PT," thèse de doctorat, Ecole Centrale Paris (2013).
- [7] J. W. Fergus, "Perovskiteoxides for semiconductor-basedgassensors," *Sensors and Actuators B : Chemical*, 123 (2), 1169-1179 (2007).
- [8] K. Wang, G. Li, et al, "Dark-fieldsensorsbased on organometallichalideperovskitemicrolasers", *Advanced Materials*, 30, 1801481 (2018).
- [9] B. Raveau, A. Maignan, C. Martin, and M. Hervieu, "Colossal magnetoresistance manganite perovskites : relations between crystalchemistry and properties", *Chemistry of materials*, 10, 2641-2652 (1998).
- [10] K. -I. Kobayashi, and al, "Room-temperaturemagnetoresistance in an oxidematerialwith an ordered double-perovskite structure", *Nature*, 395, 677 (1998).
- [11] G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S. S. Lim, Y. M. Lam, M. Grätzel, et al., "Long-range balancedelectron-and hole-transport lengths in organic-inorganic CH₃NH₃PbI₃", *Science*, 342 (6156), 344-347 (2013).
- [12] S. D. Stranks and H. J. Snaith, "Metal-halideperovskites for photovoltaic and light-emittingdevices", *Nature nanotechnology*, 10 (5), 391 (2015).
- [13] M. A. Noginov, and al, "Optical Characterization of Mn : YAlO₃ : material for holographicrecording and data storage", *J. Opt. Soc. Am. B* 15 (5), 1463–1468 (1998).
- [14] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, "Physique des solides", EDP Sciences (2002).
- [15] P. Dollfus, S. Galdin-Retailleau et A. Bournel, "Du cristal au bipolaire", [PDF Document]-FDOCUMENTS (2013).
- [16] J. Zhao, "Etude théorique d'oxydes nano-structurés multifonctionnels", thèse de doctorat, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I (2013).
- [17] O. H. Nielsen and R. M. Martin, "Stresses in semiconductors: Ab initio calculations on Si, Ge, and GaAs", *Phy. Rev. B* 32 (6), 3792 (1985).

-
- [18] C. J. Nederveen and C. W. van der Wal, "A torsion pendulum for the determination of shear modulus and damping around 1 Hz", *Rheol. Acta*, 6 (4), 316 (1967).
- [19] B. E. Read and G. D. Dean, "The determination of dynamic properties of polymers and composites", John Wiley & Sons, (1978).
- [20] D. Iotova, N. Kioussis, J.R. Blanco, S.P. Lim, and R. Wu, "Chemical Bonding and Elastic Constants of Ni-based Intermetallics", *Proc. of 1st IAC*, 389-395 (1997).
- [21] S. C. Stiros, P. A. Pirazzoli, J. Laborel, F. Laborel-Deguen, "The 1953 earthquake in Cephalonia (western Hellenic Arc) : coastal uplift and halotectonic faulting", *Geo. J. Inter.* 1, 117 (3), 834–849 (1994).
- [22] R. Hill, "The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate", *Proc. Phys. Soc. A.* 65 (5), 349 (1952).
- [23] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Teubner, Berlin (1928).
- [24] A. Reuss, "Calculation of the yield point of mixed crystals", *Math. Mech.* 9, 55 (1929).
- [25] C. Kittel, "Physique de l'état solide", 5^{ème} édition, Dunod, (1983).
- [26] P. E. Blöchl, O. Jepsen, O. K. Andersen, "Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations", *Phys. Rev. B* 49 (23), 16223 (1994).

Chapitre II

Méthodes ab-initio et outil de simulation

1. Introduction

Les simulations quantiques ab-initio permettent d'explorer les propriétés structurales et électroniques de la matière, sans connaissance expérimentale à priori des systèmes étudiés. Elles utilisent les constantes atomiques comme paramètres d'entrée dans la résolution de l'équation de Schrödinger sans utiliser les variables ajustables et fait appel à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), dont le développement a été mis en évidence par Hohenberg, Kohn et Sham [1, 2].

Ces méthodes, issues de la physique du solide qui correspond à la DFT traitant la densité électronique plutôt que la fonction d'onde et qui a valu le prix Nobel de chimie à Walter Kohn en 1998, permettent de traiter quelques dizaines à quelques centaines d'atomes tout en restant dans les limites de la précision des méthodes de type Hartree-Fock [3]

2. Equation de Schrödinger

La description des propriétés physiques et chimiques d'un système cristallin consiste à résoudre l'équation de Schrödinger stationnaire et non relativiste décrivant ce problème:

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

Où

- Ψ : est la fonction d'onde qui contient toutes les informations du système étudié.
- E : est l'énergie propre du système (état fondamental).
- H : est l'Hamiltonien total du système formé de N_e électrons et N_n noyaux [4, 5]

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

Avec

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\Delta_{\mathbf{r}_i}}{m_e} \quad \text{est l'énergie cinétique des électrons, } m_e \text{ la masse de chacun d'eux.}$$

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{N_n} \frac{\Delta_{\mathbf{R}_i}}{M_n} \quad \text{est l'énergie cinétique des noyaux, } M_n \text{ est la masse de chacun d'eux.}$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{\mathbf{r}}_i - \vec{\mathbf{r}}_j|} \quad \text{est l'énergie potentielle d'interaction répulsive électron- électron.}$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{\mathbf{R}}_i - \vec{\mathbf{R}}_j|} \quad \text{est l'énergie potentielle d'interaction répulsive noyau- noyau.}$$

$$V_{e-n} = \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_i e^2}{|\vec{\mathbf{R}}_i - \vec{\mathbf{r}}_j|} \quad \text{est l'énergie potentielle d'interaction attractive électron- noyau.}$$

$\vec{\mathbf{r}}_{i,j}$ ($i, j = 1, 2, \dots, N_e$) : sont les vecteurs position des électrons, N_e est le nombre d'électrons.

$\vec{R}_{i,j}$ ($i, j = 1, 2, \dots, N_n$) : sont les vecteurs position des noyaux , N_n est le nombre des noyaux.

$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,05 \ 1034 \text{ J.s}$: est la constante de Planck.

ϵ_0 : est la permittivité du vide, avec $4\pi \epsilon_0 = 1,11256 \cdot 10^{-10} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$

e : est la charge de l'électron.

La solution d'un tel problème ainsi que son éventuelle représentation analytique s'annonce une tâche difficile compte tenu de la mémoire limitée des outils informatiques. Cependant, il est possible de reformuler le problème en employant les théorèmes et les approximations adaptés tels que l'approximation de Born Oppenheimer, l'approximation de Hartree-Fock ...

3. Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique)

Cette approximation est la première des approximations utilisées pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons ($M_n \gg m_e$), cela leur permet de se déplacer très lentement par rapport aux électrons (quasi-statiques). Ils apparaissent donc comme immobiles par rapport aux électrons.

Born et Oppenheimer ont alors négligé le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons qui s'adaptent instantanément à la configuration lentement variable des noyaux, d'où la notion adiabatique [6].

Cette approximation néglige aussi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle d'interaction noyaux noyaux V_{n-n} qui est pratiquement constante [7], ce qui réduit l'Hamiltonien électronique:

$$H_e = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \text{ (II. 3)}$$

Ainsi, l'équation de Schrödinger prend la forme suivante :

$$H_e \Psi = E_e \Psi \text{ (II. 4)}$$

A cause de l'interaction électrons-électrons la résolution de l'équation de Schrödinger demeure complexe à plusieurs corps, donc on fait recourt à d'autres approximations supplémentaires.

4. Approximation de Hartree

En 1928, Douglas Hartree a proposé cette approximation [8, 9] qui est basée sur l'hypothèse d'électrons libres et ne prend pas en considération l'interaction électron-spin.

Chacun d'eux se meut dans le champ moyen créé par les autres électrons et par les noyaux et peut alors être décrit par sa propre fonction d'onde.

L'équation de Schrödinger à plusieurs électrons en interaction, se ramène à plusieurs équations de Schrödinger (à un électron indépendant) appelées équations de Hartree [10] s'écrivant sous la forme:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V_{\text{ext}}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}_i) = E \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II. 5})$$

Où $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ explique l'interaction attractive coulombienne entre l'électron et les noyaux et $V_H(\vec{r})$ représente le potentiel de Hartree.

La fonction d'onde globale est ainsi le produit de fonctions d'onde élémentaires décrivant l'état d'un électron particulier [11]:

$$\Psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^{N_e} \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II. 6})$$

L'anti-symétrisation de la fonction d'onde électronique, en permutant deux électrons par exemple, s'écrit:

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}) = -\Psi_e(\vec{r}_2, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) \quad (\text{II. 7})$$

Une telle description obéit donc au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de mêmes nombres quantiques de ne pouvoir occuper simultanément le même état quantique. Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron i occupe précisément l'état i . N'étant pas antisymétriques par rapport à l'échange de deux électrons quelconques, les solutions de l'équation de Hartree violent le principe d'exclusion de Pauli.

En conclusion, cette approximation ne pourra transformer l'équation à N corps en un ensemble d'équations indépendantes.

5. Approximation de Hartree-Fock

En tenant compte de l'effet du spin électronique (principe d'exclusion de Pauli), Fock a écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de Slater:

$$\Psi_e(q_1, q_2, \dots, q_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(q_1) & \dots & \Psi_1(q_{N_e}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_{N_e}(q_1) & \dots & \Psi_{N_e}(q_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (\text{II. 8})$$

Où

- N_e : est le nombre d'électrons.
- q_i : représente une combinaison de quatre variables (les trois variables de l'espace (x_i, y_i, z_i) et la quatrième variable S_z représentant la projection du spin de l'électron i sur l'axe z).
- $\Psi_i(q_i)$: sont les fonctions d'ondes mono-électroniques, avec $(i = 1, 2, \dots, N_e)$.

Dans cette approximation l'Hamiltonien mono-électronique contient un terme qui décrit l'interaction coulombienne classique entre électrons (terme de Hartree) et un terme supplémentaire purement quantique (terme d'échange) qui résulte de l'application du principe de Pauli.

L'approximation de Hartree-Fock permet donc d'aborder le problème à N corps comme un problème à un seul corps, dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif qui est, en partie, généré par les autres électrons. Pour résoudre l'Hamiltonien mono-électronique, on procède de la façon suivante [12]:

- ✓ On suppose une distribution spatiale de noyaux, ce qui détermine l'énergie d'interaction entre noyaux ainsi que le potentiel de Hartree en tout point de l'espace.
- ✓ Pour résoudre de façon cohérente les équations mono-électroniques $H_e \Psi_e = E_e \Psi_e$, on choisit une base initiale d'orbitales, généralement des orbitales atomiques ou ondes planes.
- ✓ A l'aide de cette base, on calcule les potentiels d'interactions que l'on introduit dans les équations mono-électroniques.
- ✓ Cette résolution est alors possible et fournit un deuxième jeu de fonctions mono-électroniques à partir desquelles on réévalue les potentiels d'interaction, et on répète la procédure jusqu'à ce que l'on obtienne un jeu de fonctions d'ondes mono-électroniques ainsi que les valeurs propres qui n'évoluent plus (valeurs stationnaires).
- ✓ Ensuite, on calcule l'énergie totale du système d'atomes et on ajuste la distribution spatiale des noyaux de façon à minimiser cette énergie totale.

Le calcul du déterminant de Slater est très lourd du point de vue numérique, d'où l'introduction de la méthode de la fonctionnelle de la densité qui simplifie considérablement les calculs.

6. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Le fondement de la fonctionnelle de la densité est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de la densité de l'état fondamental $\rho(\mathbf{r})$.

Historiquement, l'origine de la DFT (Density Functional Theory) revient au modèle théorique développé en 1920 par Thomas et Fermi [13, 14] s'ensuit dans les années 60 par les contributions de Hohenberg et Kohn d'une part [1] et Kohn et Sham d'autre part [2]. Le modèle de Thomas-Fermi est intéressant dans le sens où il constitue le premier pas vers une théorie où le calcul compliqué de la fonction d'onde dépendante de $3N$ coordonnées spatiales est remplacée par celui d'une fonction plus simple qui est la densité électronique dépendante uniquement de 3 coordonnées spatiales et est donnée par [15]:

$$\begin{cases} \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N_e \\ \rho(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = 0 \end{cases} \quad (\text{II. 9})$$

C'est dans cet esprit qu'en 1964, Hohenberg et Kohn ont formulé et démontré deux théorèmes où ils ont mis dans un cadre mathématique les idées précédentes [1]. Ces deux théorèmes sont les piliers de la DFT telle qu'elle est admise aujourd'hui.

6.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn s'appliquent à tout système de N_e électrons en interaction dans un potentiel externe V_{ext} [1]:

6.1.1. Premier théorème

Toute propriété physique d'un système à N_e électrons soumis à l'effet d'un potentiel extérieur statique V_{ext} s'écrit, dans son état fondamental, comme une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle uniquement de la densité électronique $E = E[\rho(\mathbf{r})]$.

6.1.2. Deuxième théorème

Il existe une fonctionnelle universelle $E(\rho)$ qui exprime l'énergie en fonction de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, valable pour tout potentiel externe V_{ext} . Pour un potentiel V_{ext} et un nombre d'électrons N_e , l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle et la densité $\rho(\mathbf{r})$ qui lui est associée correspond à la densité exacte $\rho_0(\mathbf{r})$ de l'état fondamental [16]:

$$\left. \frac{dE[\rho(r)]}{d\rho(r)} \right|_{\rho=\rho_0} = 0 \Rightarrow E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II. 10})$$

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

$$E[\rho(r)] = F_{\text{HK}}[\rho(r)] + \int V_{\text{ext}}(r) \rho(r) dr \quad (\text{II. 11})$$

Où $F_{\text{HK}}[\rho(r)]$ est la fonctionnelle universelle d'un système à plusieurs électrons:

$$F_{\text{HK}}[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] \quad (\text{II. 12})$$

$T_e[\rho(r)]$ et $V_{e-e}[\rho(r)]$ sont respectivement les fonctionnelles de la densité relative à l'énergie cinétique d'électron et à l'interaction électron-électron.

Le second théorème de Hohenberg et Kohn présente un inconvénient pour son application directe en pratique, car la forme de la fonctionnelle $F_{\text{HK}}[\rho(r)]$ est inconnue. Donc il est relativement difficile de déterminer l'énergie de l'état fondamental dans un potentiel externe. Ce problème peut être contourné par l'approximation de Kohn et Sham [2].

6.2. Approximation de Kohn et Sham

Pour déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules, Kohn et Sham ont proposé une approche qui utilise les méthodes à particules indépendantes. L'énergie fonctionnelle est donnée par [2, 17]:

$$E_{\text{KS}}[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + E_{\text{H}}[\rho(r)] + E_{\text{xc}}[\rho(r)] + \int \rho(r) V_{\text{ext}}(r) d^3r \quad (\text{II. 13})$$

$E_{\text{KS}}[\rho(r)]$ est une fonctionnelle d'échange-corrélation, $T_e[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique du système de N_e électrons sans interaction dans un potentiel effectif, et $E_{\text{H}}[\rho(r)]$ est l'énergie de Hartree ou l'énergie d'interaction de coulomb et $V_{\text{ext}}(r)$ est le potentiel externe créé par les noyaux.

$$E_{\text{KS}}[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \rho(r) V_{\text{ext}}(r) d^3r \quad (\text{II. 14})$$

$F[\rho(r)]$ est la fonctionnelle de Kohn et Sham.

La densité électronique de l'état fondamental d'un système de particules en interaction peut être calculée comme la densité électronique de l'état fondamental d'un système auxiliaire sans interaction.

Ainsi, de la reformulation introduite par Kohn et Sham on définit un Hamiltonien mono-électronique et la résolution des équations de Kohn-Sham mono-électroniques se fait

analytiquement. Sa fonction d'onde de l'état fondamental Ψ^{KS} s'écrit exactement comme une fonction d'onde donnée par un déterminant de Slater des orbitales mono-électroniques $\Phi_i(\mathbf{r})$ qui sont appelées orbitales de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \Phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II. 15})$$

ε_i est l'énergie correspondante à l'orbitale de Kohn-Sham $\Phi_i(\mathbf{r})$ et représente le niveau de l'état d'énergie du système. Le potentiel de KS est donné par:

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \quad (\text{II. 16})$$

Où $V_{\text{H}}(\mathbf{r})$ exprime l'interaction coulombienne classique entre paire d'électrons (potentiel de Hartree) et $V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ est le potentiel d'échange-corrélation défini comme la dérivée de $E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$ en fonction de la densité électronique:

$$V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II. 17})$$

Avec comme densité du système l'expression donnée par :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\Phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II. 18})$$

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn-Sham deviennent utilisables en pratique, on a besoin de proposer une formulation de $E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$ et pour cela il est nécessaire d'approximer cette énergie. Deux types d'approximations existent, l'approximation de la densité locale LDA et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

6.3. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale connue sous le nom de LDA (Local Density Approximation) permet de transformer la DFT, théorie à N corps exacte inutile, en une théorie approchée mais très utile (et très utilisée). La densité électronique est traitée localement, dans cette approximation, sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme [18]. Chaque volume infinitésimal du système contribue à une énergie d'échange-corrélation égale à celle due à la contribution d'un gaz homogène. Ce dernier occupe le même volume infinitésimal et a la même densité de charge totale du matériau d'origine dans ce volume.

La partie échange-corrélation de l'énergie totale de l'état fondamentale du système s'écrit sous la forme:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (II. 19)$$

$\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ représente l'énergie échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité uniforme ρ . Elle peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation:

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \varepsilon_x^{LDA}[\rho(r)] + \varepsilon_c^{LDA}[\rho(r)] \quad (II. 20)$$

Le potentiel d'échange-corrélation est donné par :

$$V_{xc}(r) = \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{d\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]}{d\rho(r)} \quad (II. 21)$$

6.4. Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation ou GGA [19]) est une amélioration de la LDA car elle tient compte de l'inhomogénéité de la densité électronique. En effet, l'énergie d'échange et de corrélation est une fonction de la densité d'électron et de son gradient:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r), \vec{\nabla}\rho(r)] dr \quad (II. 22)$$

Par ailleurs, il existe différentes paramétrisations de la GGA [20,11]. Il faut cependant noter que l'approximation GGA ne mène pas obligatoirement à de meilleurs résultats que la LDA, tout dépend de la propriété que l'on calcule et du système que l'on traite.

De manière générale, elles sont particulièrement efficaces pour améliorer les calculs de certaines propriétés. Leur inconvénient majeur est que de tels calculs sont généralement plus gourmands en ressources informatiques que pour les fonctionnelles classiques, du fait de l'incorporation de termes Hartree-Fock.

6.5. Cycle auto-cohérent [21]

Pour déterminer les états propres et les fonctions propres, on résout l'équation de Kohn et Sham par un calcul auto-cohérent. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent. Les différentes étapes du cycle auto-cohérent de DFT sont les suivantes (Figure II.1.):

- 1- Commencer par une densité d'essai pour la première itération.
- 2- Calculer la densité et du potentiel d'échange corrélation pour un point.
- 3- Construire l'Hamiltonien.

- 4- Résoudre l'équation de Kohn-Sham.
- 5- Calculer la nouvelle densité électronique.
- 6- Vérifier le critère de convergence (en comparant l'ancienne et la nouvelle densité).
- 7- Calculer les différentes grandeurs physiques (Energie, forces, ...), Fin de calcul.

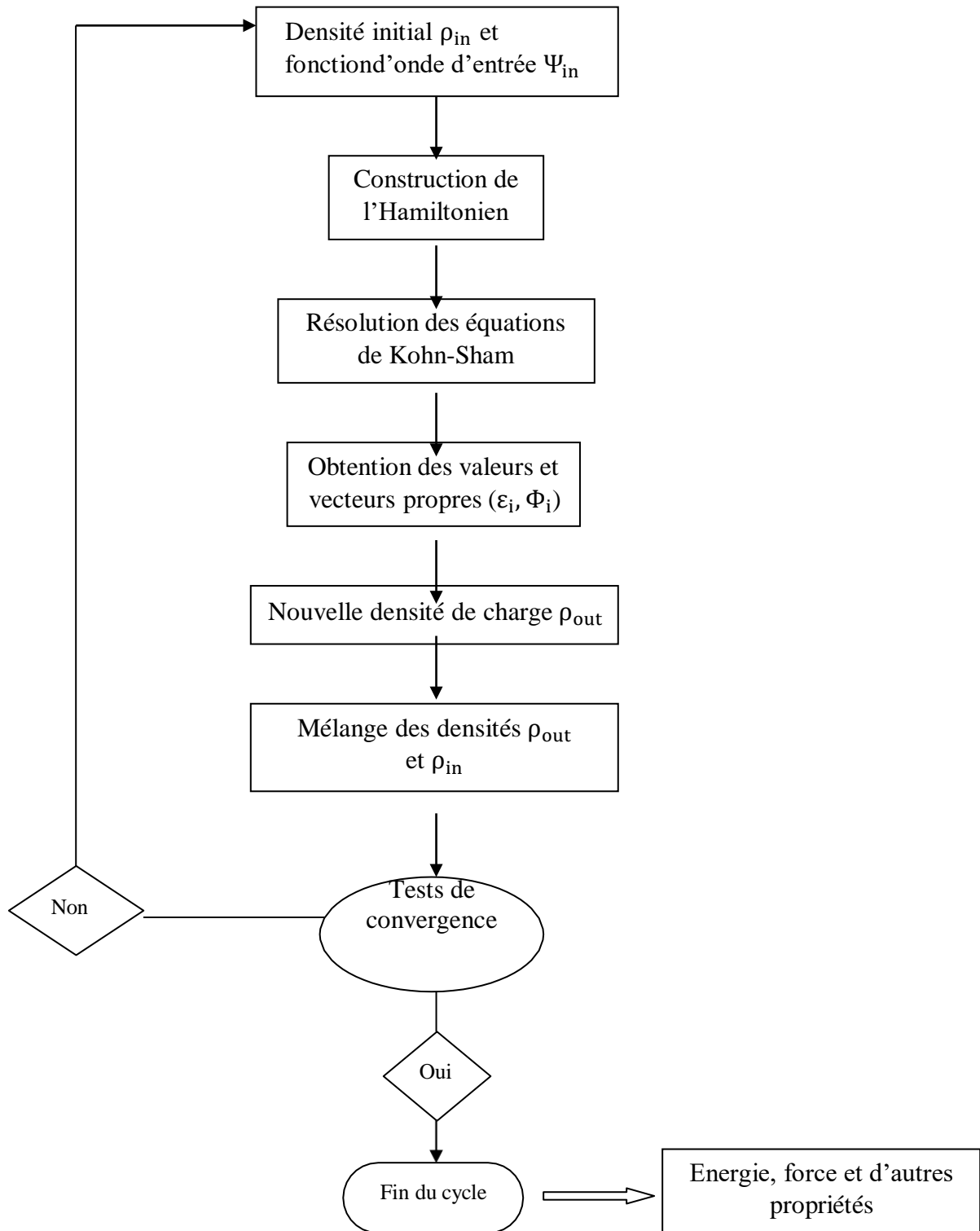


Figure II.1. : Cycle auto-cohérent dans la résolution des équations de Kohn-Sham [22].

7. Méthode du pseudo-potentiel

7.1. Introduction

Les propriétés physiques des solides dépendent des électrons de valence plus que ceux du cœur et l'investigation de certaines de ces propriétés, à savoir les propriétés électroniques, est plus précise avec la méthode du pseudo-potentiel [23-26]. En effet, on approxime la configuration de ces électrons de cœur dans le solide à celle d'un atome isolé. Cette considération permet de les regrouper avec le noyau, pour constituer des ions rigides qu'on appelle approximation du cœur gelé [23]. Dans cette approximation, le potentiel d'interaction coulombien du noyau et les effets des électrons du cœur est remplacé par un potentiel effectif qui interagit avec les électrons de valence seulement [27].

7.2. Théorème de Bloch

Ce théorème montre que les solutions de l'équation de Schrödinger, pour un potentiel périodique, peuvent être mises sous une nouvelle forme d'un produit d'une onde plane par une fonction $u_i(\vec{r})$ qui a la périodicité du réseau cristallin [33] :

$$\Psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r}) \exp(i\vec{k}\vec{r}) \quad (\text{II. 23})$$

avec : $u_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r} + \vec{R})$, \vec{k} est le vecteur d'onde, i est l'indice de bande, \vec{R} est le vecteur du réseau direct.

La fonction $u_i(\vec{r})$ peut-être écrite comme une somme :

$$u_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i\vec{G}} \exp(i\vec{G}\vec{r}) \quad (\text{II. 24})$$

Où \vec{G} est un vecteur du réseau réciproque défini par $\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi m$ (m est un entier).

En remplaçant $u_i(\vec{r})$ dans (23) par son expression (24), on aura :

$$\Psi_{ik}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i,\vec{k}+\vec{G}} \exp(i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}) \quad (\text{II. 25})$$

L'infinité des électrons dans un solide est pris en compte par une infinité de points k et à chaque point k seul un nombre limité d'états électroniques sont occupés. Les conditions aux limites déterminent un ensemble précis de points k .

A cause de l'infinité du nombre de points k et leurs états occupés, une infinité de calculs est nécessaire pour obtenir la densité $n(r)$, le potentiel électronique $V(r)$ et l'énergie totale E .

Les fonctions d'onde électroniques peuvent être présentées par une fonction d'onde en un seul point k , dans une région d'espace k , à cause de l'identité de ces fonctions à leurs points k identiques. Ce qui nous oblige de déterminer des états électroniques à un nombre fini de points k pour le calcul du potentiel et de l'énergie.

Le calcul des états électroniques, proposé par plusieurs méthodes, à un petit nombre de points spéciaux k , dans la zone de Brillouin, a permis d'avoir de bonnes approximations du potentiel électronique et de l'énergie totale.

7.3. Echantillonnage de la première zone de Brillouin

Le problème de résolution de l'équation de Schrödinger d'un nombre infini de vecteurs d'onde k du réseau réciproque, dans un cristal, occupant cet espace d'une façon discrète mais quasi-continue, exige l'échantillonnage de la première zone de Brillouin pour bien calculer la structure électronique d'un nombre fini et minimal de points k , où les états électroniques sont occupés et caractérisés par des bandes continues. La méthode de Monkhorst et Pack [29] est l'une des méthodes d'échantillonnage qui ont été proposées pour calculer le potentiel électronique dans la première zone de Brillouin.

7.4. Energie de coupure

La nécessité d'un très grand nombre d'ondes planes pour représenter la fonction d'onde avait conduit, en 1992, M.C. Payne et al [30] à prouver que les coefficients C_{k+G} des ondes planes ayant une faible énergie cinétique $\frac{\hbar^2}{2m}|k+G|^2$ sont plus importants que ceux associés aux ondes planes avec une grande énergie cinétique. Ainsi, le maximum limite de cette énergie est dit énergie de coupure vérifiant:

$$\frac{\hbar^2}{2m}|k+G|^2 \leq E_{\text{cut-off}} \quad (\text{II. 26})$$

$$E_{\text{cut-off}} = \frac{\hbar^2}{2m}|k+G_{\text{max}}|^2 \quad (\text{II. 27})$$

La sélection des ondes planes consiste en une sphère de rayon G_{max} centrée à l'origine de l'espace réciproque en imposant la condition $|k+G| \leq G_{\text{max}}$. Cette sphère contient un certain nombre d'ondes planes, donné par l'expression:

$$N_{PW} \approx N_k \cdot \frac{1}{2\pi^2} V_s E_{cut-off}^{3/2} \quad (\text{II. 28})$$

Où N_k et V_s sont respectivement le nombre de vecteurs \vec{k} échantillonné dans la première zone de Brillouin et le volume de la cellule de simulation. La limitation de la base d'ondes planes induit des erreurs dans le calcul de l'énergie totale [31]. Un certain degré d'exactitude du calcul est bien déterminé, à la suite du choix convenable de l'énergie de coupure qui conduit à une convergence de l'énergie totale.

7.5. Approximation du cœur gelé

« Geler les électrons du cœur et ne traiter que les électrons de valence » constitue l'approximation du cœur gelé et est globalement l'idée de base de la méthode de pseudo-potential. Dans ce modèle et dans les équations de Kohn et Sham, le potentiel effectif réel est remplacé par un potentiel plus faible, ressenti par les électrons de valence, suite à l'écrantage du noyau par les électrons du cœur. Ainsi, les fonctions d'ondes des électrons de valence, deviennent des pseudo-fonctions d'ondes [32-33].

7.6. Construction du pseudo-potential

Parmi les divers pseudo-potentials connus, on se limitera au pseudo-potential à norme conservée et celui ultra soft:

7.6.1. Pseudo-potential à norme conservée

Dans ce type de pseudo-potential, la conservation de la norme est présente (la charge contenue dans la région du cœur converge vers la charge réelle dans cette région). En se basant sur les calculs atomiques ab-initio, des extractions du pseudo-potential à norme conservée ont été proposées en 1979 par Hamann et al.[34], puis en 1982 par Bachelet et al.[35] et encore Hamann en 1989 [36]. Ils ont pu ainsi tabuler les pseudo-potentials de tous les éléments du tableau périodique.

Ce pseudo-potential consiste en la résolution de l'équation de Schrödinger pour un atome isolé ayant une fonction d'onde dépendante des trois nombres quantiques (n, l, m):

$$\varphi_{n,l,m}(r, \theta, \xi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \xi) \quad (\text{II. 29})$$

Où $R_{n,l}$ et $Y_{l,m}$ sont respectivement la partie radiale et les harmoniques sphériques de la fonction d'onde. Une considération unique de la partie radiale de la fonction d'onde $R_{n,l}$ s'est imposée à partir de la symétrie sphérique de l'atome.

Dans le concept des pseudo-potentiels à norme conservée, les conditions suivantes sont satisfaites [31]:

- ✓ Les valeurs propres des pseudo-fonctions d'ondes radiales et réelles sont égales.
- ✓ Les fonctions d'ondes réelles et les pseudo-fonctions d'ondes sont égales au-delà du rayon de coupure.
- ✓ A l'intérieur du rayon de coupure, la pseudo-fonction d'onde et la fonction d'onde de valence sont différentes mais leurs normes sont identiques.
- ✓ La pseudo-fonction d'onde ne possède pas de nœuds.
- ✓ Le pseudo potentiel varie d'une façon continue (les dérivées premières et secondes de la pseudo-fonction d'onde et de la fonction d'onde réelle sont égales pour $r =$ rayon de coupure).
- ✓ Les orbitales associées aux électrons du cœur et de valence ne se recouvrent pas.
- ✓ La norme est conservée (la densité de charge dans la région du cœur est la même pour les pseudo-fonctions d'ondes et les fonctions d'ondes réelles pour chaque état de valence).

7.6.2. Pseudo-potentiel ultra soft 'doux' (US-PP)

Dans cette catégorie de pseudo-potentiel, la charge contenue dans la région du cœur est différente de la charge réelle dans cette région. C'est dans le cas des matériaux portant des orbitales de valence localisées, comme les terres rares ou les métaux de transition, que Vanderbilt [36] présente ce pseudo-potentiel ultra doux, qui remplace celui à norme conservée, car l'appellation d'ultra soft est le résultat du lissage arbitraire des pseudo-fonctions d'ondes dans la région du cœur. Ce type de pseudo-potentiel restreint le nombre d'ondes planes (réduction de l'énergie de coupure) et utilise un rayon de coupure plus grand que celui des pseudo-potentiels à norme conservé.

7.6.3. Application du pseudo-potentiel

Ces pseudo-potentiels sont applicables selon deux possibilités:

- ✓ Les approches ab-initio (théorique) qui sont utilisées pour prédire certaines propriétés physiques inconnues auparavant, en se basant sur des principes fondamentaux pour résoudre les problèmes.
- ✓ La méthode empirique qui ajuste certains paramètres en utilisant des données expérimentales (gaps d'énergie).

7.6.4. Génération du pseudo-potentiel

Cela consiste à réaliser un calcul atomique pour une configuration prise comme référence. Aussi, le choix approprié d'un élément (numéro atomique, configuration électronique) et d'une fonctionnelle d'échange et de corrélation permet, en choisissant les orbitales comme celles de valence, la détermination des énergies propres et des états propres de l'atome isolé. On cite deux méthodes pour la génération du pseudo-potentiel [1]:

- 1- On conçoit le pseudo-potentiel à partir de l'inversion d'équation de Schrödinger avec les pseudo-fonctions d'ondes et la soustraction des contributions de l'énergie de Hartree et l'énergie échange-corrélation, pour les électrons de valence. Ainsi, on génère le pseudo-potentiel à partir des pseudo-fonctions d'ondes de valence prises de manière qu'elles coïncident avec les fonctions d'ondes des électrons de valence, à l'extérieur du rayon de coupure et en respectant les conditions imposées, dans la région du cœur.
- 2- Un choix d'un pseudo-potentiel paramétré est important une fois les énergies propres et les états propres de valence de l'atome isolé sont déterminés. Par suite, on améliore le rayon de coupure de façon que le calcul sur le pseudo-atome nous donne des énergies propres égales à celles trouvées précédemment dans l'ancienne étape et des pseudo-fonctions de valence égales aux fonctions d'ondes des électrons, au-delà du choix du rayon de coupure pris.

8. Outil de simulation : Code CASTEP

Il existe un grand nombre de codes de calculs basés sur la DFT, par exemple DMol3, VASP, GAUSSIAN, ABINIT, CRYSTAL, BigDFT.

Dans le présent travail, nous utiliserons le code de calcul ab-initio CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package Software) développé à l'origine par le professeur M. C. Payne [30, 37,38] et qui fait partie d'un ensemble de logiciels de simulation numériques nommé Material Studio (MS), commercialisés par Accelrys ©.

CASTEP permet de simuler les propriétés, les interfaces et les surfaces pour une large gamme de classes de matériaux telles que les céramiques, les semi-conducteurs, les métaux... [39].

Références

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas", *Phys. Rev.* 136, 3B, B864 (1964).
- [2] W. Kohn, L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects", *Phys. Rev.* 140, A4, A1133 (1965).
- [3] R.M. Dreizler, E.K.V. Gross, "Density functional theory: an approach to the manybody problem", Springer, Berlin Heidelberg, New York (1990).
- [4] Sólyom, Jenö, "Fundamentals of the Physics of Solids", Volume 1; "Structure and Dynamics", Translated by Piróth, A Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2007).
- [5] Ulrich. Rössler, "Solid State Theory, An Introduction", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2004).
- [6] M. Born, JR. Oppenheimer, *Ann. Phys.*84, 457 (1927).
- [7] S. Cottenier, "Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction" Instituutvoor Kern-en Stralingsfysica (IKS) KatholiekeUniversiteit Leuven, Belgium, (2002).
- [8] Hans A. Bethe. "Intermediate Quantum Mechanics". W. A. Benjamin (1964).
- [9] John C. Slater. "Quantum Theory of Atomic Structure" Volume 1. McGraw-Hill, (1960).
- [10] Gaunt, J. "A Theory of Hartree's Atomic Fields", *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24, 2, 328-342 (1928).
- [11] M. Lannoo, G. Allan, "Trends in the cohesive properties of sp bonded elements", *J. Phys*, 44, 12, 1355 – 1363 (1983).
- [12] Y. Medkour, "Contribution à l'étude des propriétés élastiques des phases M_2AlC (M= Ti, V, Cr, Nb, et Ta) ", mémoire de Magister, Institut de Physique, Université Ferhat Abbas, Sétif (2007).
- [13] Thomas, L. "The calculation of atomic fields", *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23, 5, 542-548 (1927).
- [14] Fermi, E. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Z. Physik* 48, 73–79 (1928).
- [15] F. Bloch, *Zeitschrift für Physik* 52, 555-600 (1928).

-
- [16] I. Abdellaoui, "Etude par les méthodes ab initio les propriétés structurales électroniques et optiques du VO₂ en vue de ses applications comme matériau intelligent", thèse de doctorat, Université Aboubeker Belkaid, Tlemcen, (2016).
- [17] W. Kohn, "Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functional", *Rev. Mod. Phys.* 71, 5, 1253 (1999).
- [18] R. Martin, "Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods", Cambridge University Press, (2004).
- [19] J. Gaunt, "A Theory of Hartree's Atomic Fields". *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24, 2, 328 (1928).
- [20] A. D. Becke, "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange", *J. Chem. Phys.* 98, 5648, (1993).
- [21] R. Larbi, "Etude des propriétés structurale et électronique et optique des semi-conducteurs CdS et ZnO pour des applications des photovoltaïques" Université Mohamed Boudiaf, M'sila (2020).
- [22] A. Zeghad, "Etude des propriétés physiques des semi-conducteurs GaX (X=P, As et Sb) par la méthode Ab-initio", Université Mohamed Boudiaf, M'sila (2020).
- [23] A. Qteish, A. Muñoz, "Ab initio study of the phase transformations of ZnSe under high pressure : stability of the cinnabar and SC16 phases", *J. Phys. : Condens. Matter* 12, 1705 (2000).
- [24] V. I. Smelyansky, J. S. Tse, "Theoretical study on the high-pressure phase transformation in ZnSe", *Phys. Rev B* 52, 4658 (1995).
- [25] N. Lakshmi, N. M. Rao, R. Venugopal, D. R. Reddy, B. K. Reddy, "Formation of mixed phases and mutual chemical analogs in ZnTe-CdS films", *Mater. Chem. Phys* 82, 764 (2003).
- [26] R. Khenata, A. Bouhemadou, M. Sahnoun, A. H. Reshak, H. Baltache, M. Rabah, "Elastic, electronic and optical properties of ZnS, ZnSe and ZnTe under pressure", *Comput. Mater. Sci* 38, 29 (2006).
- [27] S. Ferahtia, thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra (2016).
- [28] P. Kireev, "La physique des semiconducteurs", Edition Mir. Moscou (1975).
- [29] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations" *Phys. Rev. B* 13, 5188 (1976).
- [30] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, "Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: Molecular dynamics and conjugate gradients", *Rev. Mod. Phys.* 64, 1045 (1992).

-
- [31] Ghebouli Mohamed Amine, thèse de Doctorat, Université El bachir El ibrahimi, Bordj Bou Arreridj (2015).
- [32] J. C. Phillips and L. Kleinman, "New method for calculating wavefunctions in crystals and molecules ", Phys. Rev. 116, 287 (1959).
- [33] E. Antončík, "Approximate formulation of the orthogonalized plane-wave method", J. Phys. Chem. Solids 10, 314 (1959).
- [34] D. R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, "Norm-Conserving Pseudopotentials", Phys. Rev. Lett. 43, 1494 (1979).
- [35] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, M. Schlüter, "Pseudopotential that work: From H to Pu", Phys. Rev. B 26, 4199 (1982).
- [36] D. R. Hamann, "Generalized norm-conserving pseudopotentials", Phys. Rev. B 40, 2980 (1989).
- [37] D. Vanderbilt, "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism", Phys. Rev. B 41, 7892 (1990).
- [38] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. al. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne, "First-principles simulation : ideas, illustrations and the CASTEP code", J. Phys. : Condens. Matter, 14, 2717 (2002).
- [39] S.J. Clark, D. M. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. J. Probert, K. Refson and M. C. Payne, "First principles methods using CASTEP", Z. Kristallogr. 220, 567 (2005).

Chapitre III

Etude du Semi-conducteur CsCaF₃

1. Introduction

Le choix du composé CsCaF₃ a été basé sur le fait que ce matériau montre des applications comme absorbeur dans les cellules photovoltaïques.

Les propriétés physiques étudiées dans ce travail de la pérovskite CsCaF₃, cristallisée dans la structure cubique simple, ont été déterminé par la méthode du pseudo-potential avec les ondes planes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant la corrélation d'échange dans l'approximation du gradient généralisée (GGA) et celle de la densité locale (LDA), avec le code CASTEP.

2. Propriétés structurales

2.1. Paramètres d'entrée

L'utilisation de ce code nécessite, en premier lieu la détermination de quelques données, dont on cite:

- 1- Les éléments du matériau.
- 2- Le groupe d'espace (système cristallin du réseau de Bravais)
- 3- Les paramètres de maille et les angles ($a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma$).
- 4- Les positions atomiques K (0, 0,0), X (1/2,1/2,1/2), F (1/2,1/2,0).

Ces données sont regroupées dans le tableau III 1.

Tableau III.1. Paramètres d'entrée des composés CsCaF₃.

Composé	Constante de maille	Angles	Groupe d'espace	Nombre atomique	Etat de valence
CsCaF ₃	$a =$ 4. 38 Å	$\alpha = \beta$ $= \gamma$ $= 90^\circ$	221 Pm $\bar{3}$ m	Ca : 20 Cs : 19 F : 9	3s ² 3p ⁶ 4s ² 3s ² 3p ⁶ 4s ¹ 2s ² 2p ⁵

On schématise sur la figure III.1 la structure cristalline et les positions atomiques de l'élément étudié CsCaF₃.

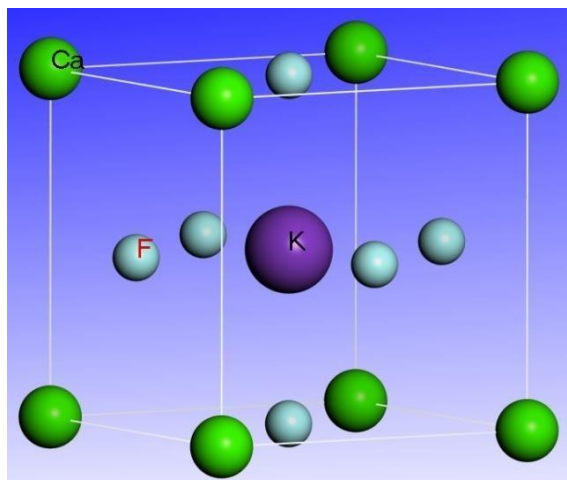


Figure III.1. Maille conventionnelle Du composé CsCaF₃

Pour calculer les propriétés physiques, on réalise une optimisation avec les paramètres de convergence tels que l'énergie cinétique de coupure E_{cut} et l'échantillonnage de la zone de Brillouin (points-k), qui assurent la convergence de l'énergie totale du système.

2.2. Convergence E_{cut} et points k

On teste la convergence des résultats par rapport à l'énergie de coupure E_{cut} et l'échantillonnage de la zone de Brillouin appelé k-points. L'obtention de valeurs crédibles de l'énergie cinétique de coupure E_{cut} et le nombre de points k qui assurent la convergence de l'énergie totale du système, nécessite la variation de l'énergie E_{cut} entre 100 eV et 450 eV. On calcule l'énergie totale pour chacune de ces valeurs et on trace la courbe de variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure comme le montre la **Fig.III.2 (a)**. Quand on fixe la valeur E_{cut} , on procède à l'échantillonnage de la zone de Brillouin, on trace la courbe de variation de l'énergie totale du système en fonction du nombre de points k dans la première zone de Brillouin comme l'indique la **Fig.III.2 (b)**. On constate que la valeur de l'énergie de coupure 350 eV assure la convergence, ainsi que le nombre de points k (5x5x5) dans l'approximation GGA.

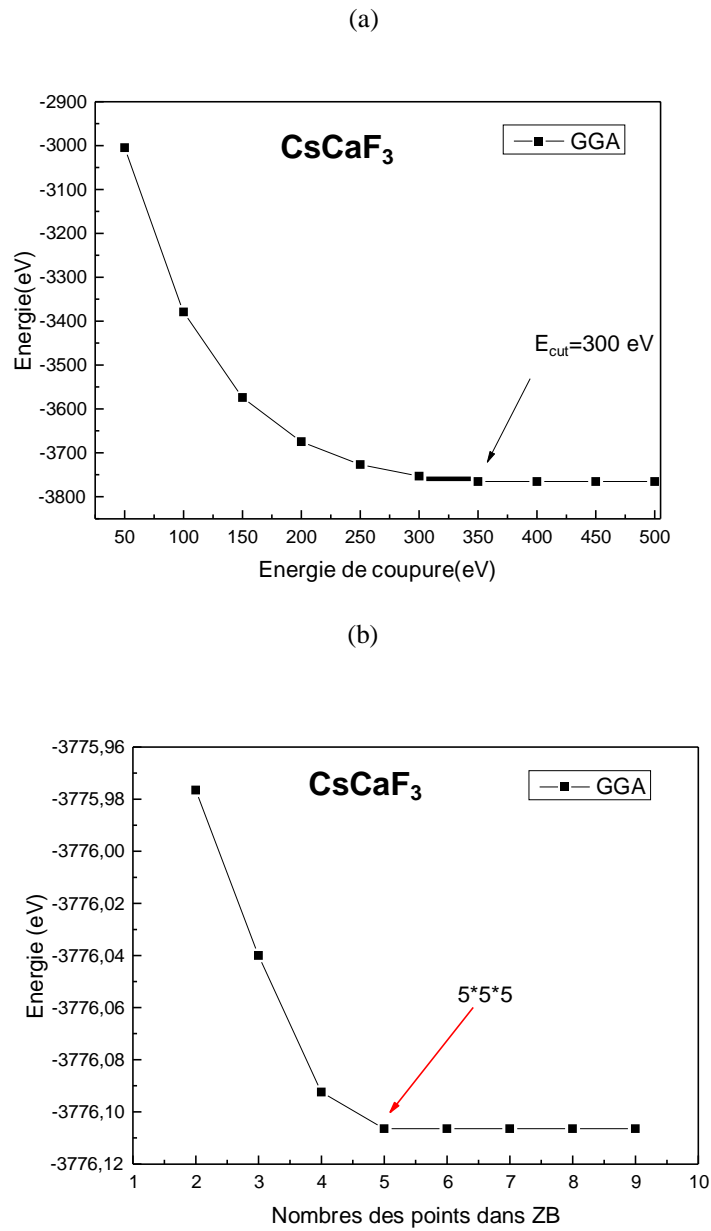


Figure III.2. Courbe de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (a) et du nombre de points k (b) dans CsCaF₃.

2.3. Paramètre de maille

La technique de minimisation de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [1] est la base de l'optimisation qu'on utilise dans le calcul du paramètre de la maille (constante de la maille) a . Les résultats obtenus du paramètre de la maille sont regroupés dans le tableau III 2. Notre calcul par la méthode GGA concernant le paramètre de la maille [a] est en bon accord

avec la théorie. Le module de compression calculé par LDA concorde avec la théorie [b, c, d, e].

Tableau III.2. Paramètre de maille du composé CsCaF₃ calculé par GGA et LDA.

Composé	Paramètre	Notre calcul	Expérimental	Théorie
GGA	a (Å)	4.6238		4.523 ^a
	B (GPa)	27.514		
	B'	4.677		
LDA	a (Å)	4.4468		49 ^{b-e}
	B (GPa)	48.103		
	B'	4.895		

On note aussi que la GGA et la LDA donnent un paramètre de maille proche de la valeur expérimentale. Néanmoins, ces faibles écarts reflètent la performance du modèle de calcul CASTEP utilisé, ainsi que les conditions imposées sur l'énergie de coupure (E_{cut}) et l'échantillonnage de la première zone de Brillouin (points k).

2.4. Module de compression

Le calcul du module de compression est obtenu à partir de l'optimisation structurale effectuée en calculant la variation de la pression en fonction du volume normalisé, suite à une interpolation faite par l'équation (IV.1) de Birch- Murnaghan [2].

$$P = \frac{3}{2} B_0 \left\{ \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-7/3} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-5/3} \right\} \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B' - 4) \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} - 1 \right] \right\} \quad (\text{III.1})$$

Où : V le volume de la maille et V_0 le volume de la maille élémentaire à l'équilibre,

B_0 et B' sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression.

On représente dans la Fig. III 3 l'effet de la pression sur le volume normalisé dans les approximations GGA et LDA.

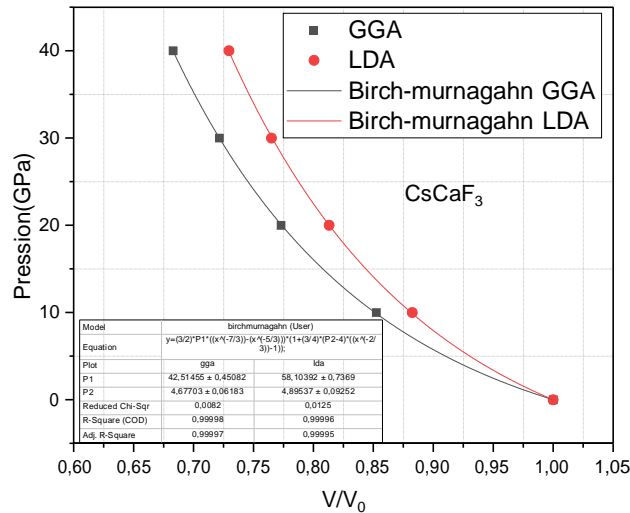


Figure III.3. Effet de la pression sur le volume normalisé dans les composés CsCaF₃ (b).

Il est clair, d'après ces courbes, que si on augmente la pression, il y a une diminution du volume par rapport au volume initial, ce qui est un résultat normal et attendu. On reporte dans le tableau III.3 les constantes élastiques et le module de compressibilité B à l'équilibre pour le composé CsCaF₃ dans les approximations GGA et LDA.

Tableau III.3. Module de compressibilité à l'équilibre et sa dérivée des composés CsCaF₃.

	CsCaF ₃	
	GGA	LDA
C_{11}	68.053	97.649
C_{44}	23.197	31.8814
C_{12}	7.532	13.005
B	27.70	41.22

En comparant les résultats obtenus avec ceux théoriques dans la littérature [9], on voit que le module de compression a des valeurs acceptables dans l'approche LDA pour le composé CsCaF₃ (9.6%), de même pour sa dérivée (2.3 %). Nos résultats sont prédictifs puisqu'il n'y a pas de valeurs dans la littérature à notre connaissance. Aucune valeur

expérimentale n'est disponible dans la littérature pour \mathbf{B}_0 et \mathbf{B}' . On visualise l'effet de la pression sur les constantes élastiques dans la Fig. III 4 dans les approximations GGA et LDA.

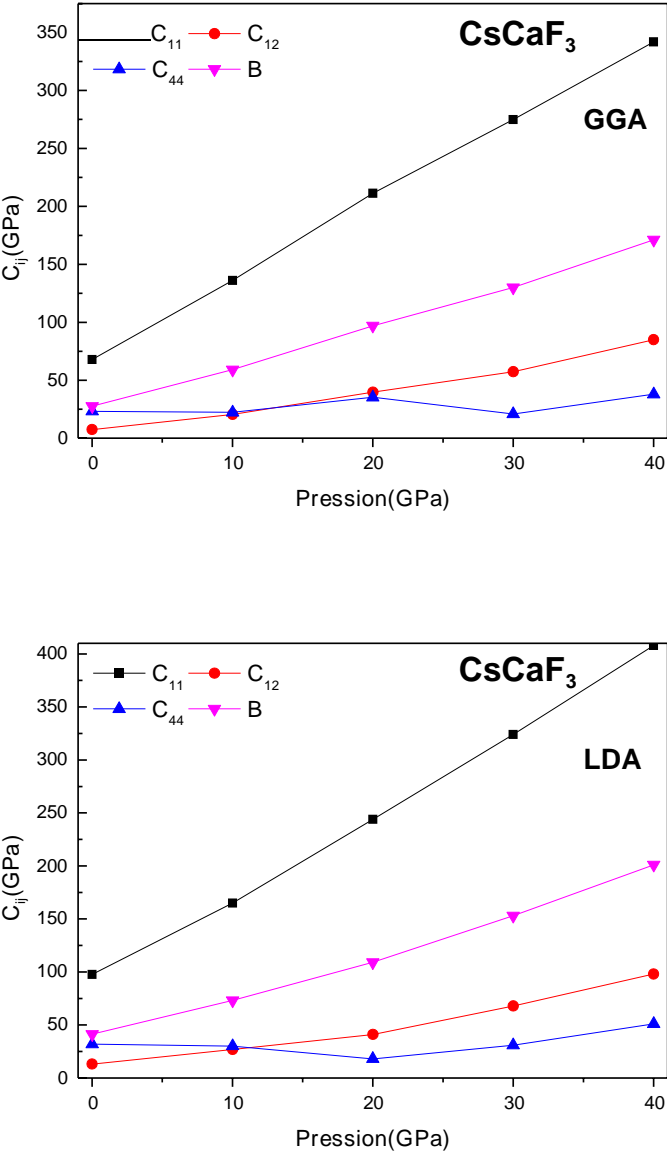


Fig. III 4. Effet de la pression sur les constantes élastiques (a) GGA et (b) LDA.

3. Propriétés électroniques

L'étude des propriétés électroniques des composés CsCaF_3 a été faite en utilisant les paramètres de maille théoriques à pression nulle, obtenus dans les approximations GGA et LDA.

3.1. Structure de bandes et gap d'énergie

Les structures de bandes obtenues, dans l'étude des propriétés électroniques de notre pérovskite CsCaF_3 le long des directions de haute symétrie X, R, M et Γ dans la zone de Brillouin, sont illustrées dans la Fig. III 5 dans les approximations LDA et GGA.

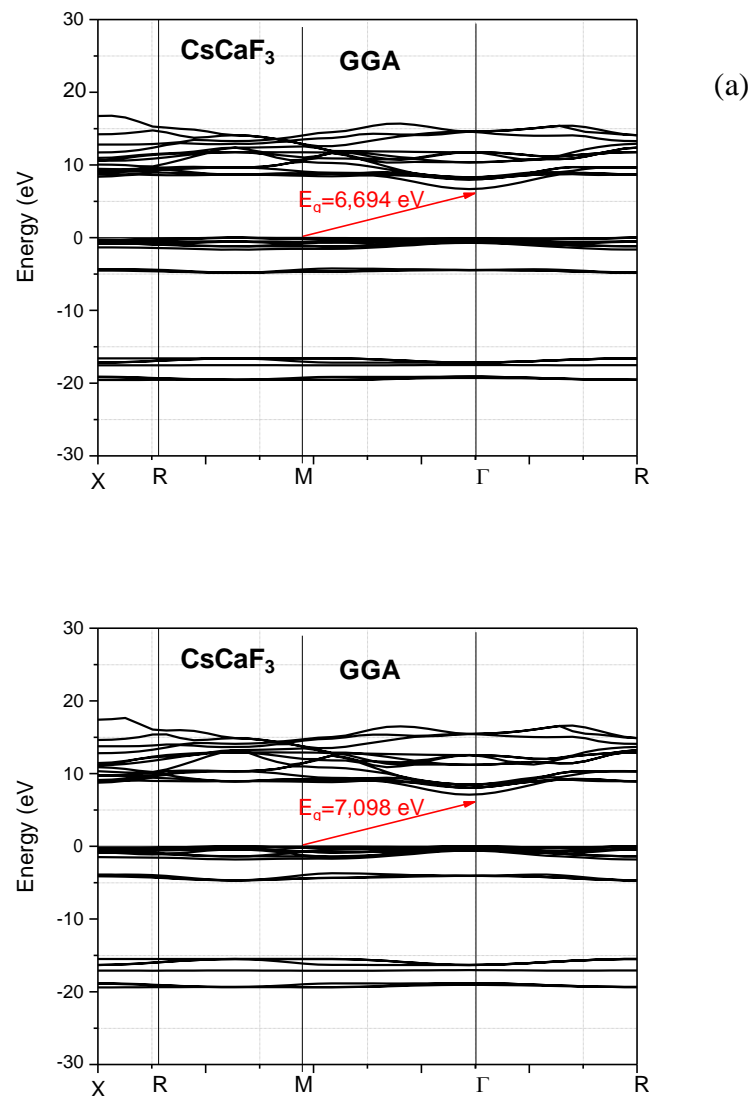


Fig. III. 5. Structure de bande du composé CsCaF_3 , (a) LDA et (b) GGA.

On remarque que dans les deux cas du CsCaF_3 , le gap est indirect $M \rightarrow \Gamma$ de valeurs 6.694 eV et 7.098 eV dans les approximations LDA et GGA. On note qu'aucune valeur expérimentale n'est citée dans la littérature, par conséquent nos résultats sont prédictifs. On représente l'effet de la pression sur gap fondamental dans la Fig. III 6. On constate qu'à basse pression la LDA donne un gap élevé, tandis que au-delà 15 GPa, la GGA donne un gap supérieur. On observe que dans le cas du CsCaF_3 le gap d'énergie augmente en fonction de la pression jusqu'à 20 GPa où il stagne, et la variation est approximativement quadratique (fit d'ordre 2) dans les approximations GGA et LDA.

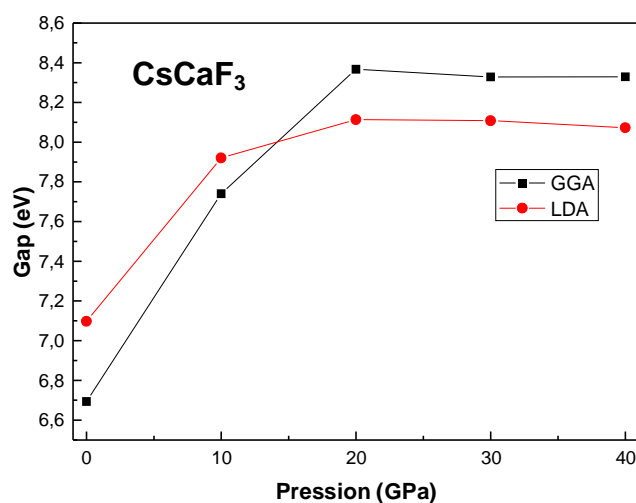


Fig. III 6. Effet de la pression sur le gap fondamental dans CsCaF_3 dans les approximations GGA et LDA.

3.2. Densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS)

L'étude de la structure de bandes électroniques du composé CsCaF_3 dans les approximations GGA et LDA s'ensuit par l'investigation des densités d'états électroniques totale TDOS et partielle PDOS. Ceci permet de donner une contribution approfondie de chaque atome et site (orbital) dans les différentes bandes.

On représente les spectres de la densité d'état électronique partielle (PDOS) et totale (TDOS) dans les figures III.7 et III.8 par LDA et GGA. En analysant ces spectres, on en conclue que les bandes de valence et de conduction dans CsCaF_3 ont les caractéristiques suivantes:

- 1 La structure de bandes de valence de CsCaF_3 est constituée de deux zones distinctes. Ces régions sont séparées par des gaps énergétiques.
- 2 On constate la présence d'une hybridation entre le site F: p et l'orbital Ca: s qui traduit les liaisons covalentes dans ce composé.
- 3 La bande de valence supérieure est dominée par une forte contribution des orbitales F-p et Ca-s.
- 4 La contribution électronique dans la seconde région de la bande de valence du composé CsCaF_3 est due à Cs-p.
- 5 Le bas de la bande de conduction est vide.

Les valeurs du gap fondamental de ce pérovskite calculés par les approximations GGA et LDA sont élevés, ce qui permet de signaler que ce matériau a une tendance d'être un isolant.

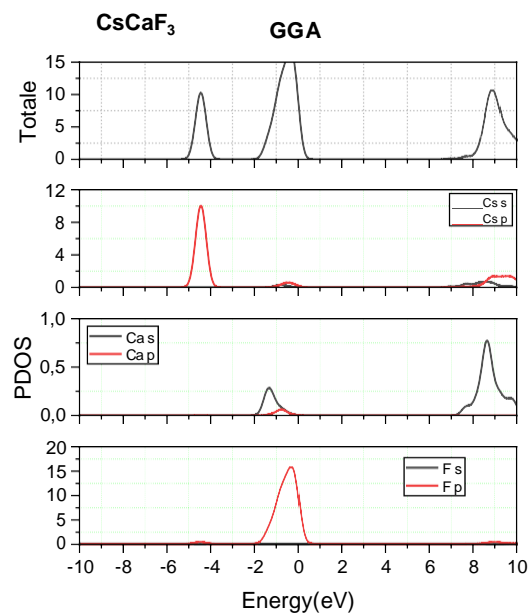


Fig. III. 7. Densité d'état totale et partielle du composé CsCaF_3 par LDA.

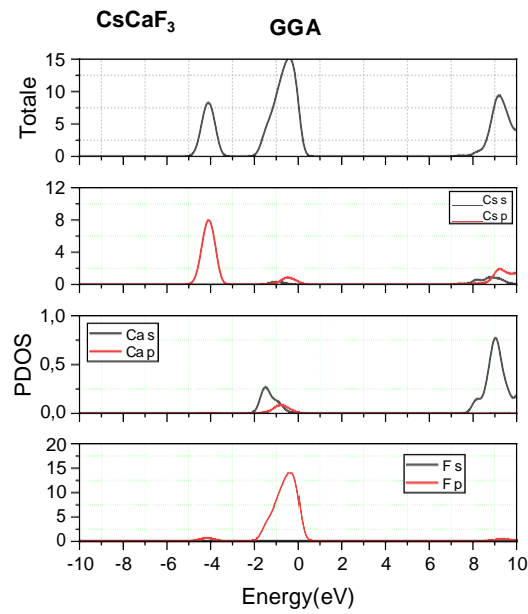


Fig. III. 8. Densité d'état totale et partielle du composé CsCaF₃ par GGA.

4. Propriétés optiques

La DFT permet de calculer toutes les grandeurs optiques telles que l'indice de réfraction, les coefficients d'extinction et d'absorption ainsi que la conductivité qui se déduit de la fonction diélectrique.

4.1. Fonction diélectrique

La Courbe de variation de la fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$ pour CsCaF₃ est représentée dans la Fig. III 9. On remarque qu'à partir de 75 nm la fonction diélectrique complexe devient réelle et constante, puisque le facteur d'atténuation (partie imaginaire) s'annule dans ce domaine de longueurs d'ondes.

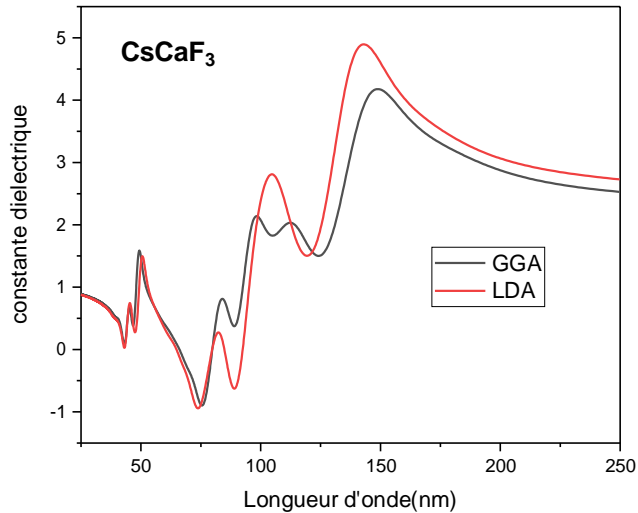


Fig. III 9. Courbe de variation de la fonction diélectrique CsCaF₃.

4.2. Indice de réfraction

L'indice de réfraction calculé est une valeur complexe dont le comportement dépend du domaine de longueur d'onde où on le calcule. La Fig. III. 10 montre que dans les approximations GGA et LDA, la pérovskite CsCaF₃ présente, respectivement, un indice de réfraction pratiquement constant et purement réel $n=0.95$ dans les domaines visible et ultraviolet. Ainsi, on peut dire que ce matériau est prometteur et trouve des applications dans l'industrie, notamment dans le domaine des composants microélectroniques et optiques.

4.3. Conductivité optique

La conductivité optique de la pérovskite CsCaF₃ est représentée par ses parties réelle et imaginaire comme le montre la figure III.10 dans l'approximation GGA. Le maximum de conductivité optique obtenu est 4.9 et correspond au domaine extrême de l'ultraviolet. La partie imaginaire de la conductivité passe par des valeurs négatives dans une gamme de longueurs d'ondes.

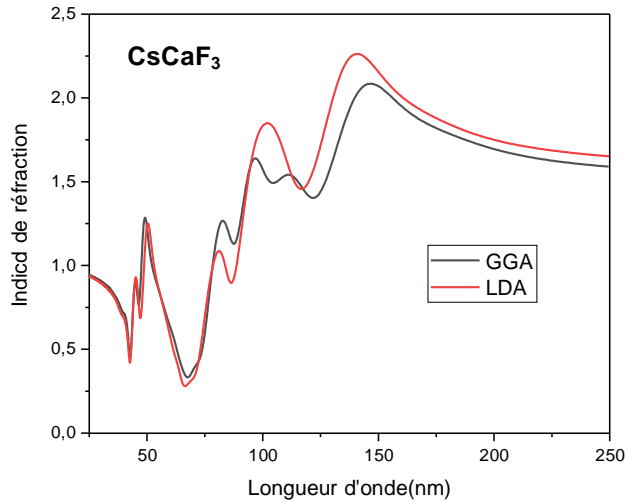


Fig. III10. Indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour CsCaF₃.

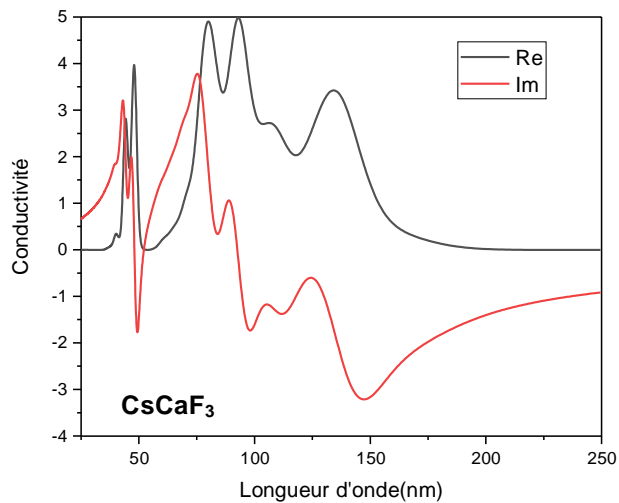


Fig. III11. Effet de la longueur d'onde sur la conductivité du composé CsCaF₃.

4.4. Absorption, réflexion et perte optiques

L'étude des grandeurs optiques telles que l'absorption, la réflectivité et la fonction de perte effectuées sur les semi-conducteurs CsCaF₃ dans les approximations GGA et LDA sont représentées dans les Figs. III.11-13. Le maximum d'absorption (réflectivité) 325000 cm⁻¹ (0.45 %) pour une longueur d'onde 74 nm (74 nm) correspond au domaine extrême de l'ultraviolet. On en conclue que cette pérovskite montre des propriétés optiques adéquates dans le domaine extrême de l'ultraviolet. Le maximum d'absorption, la faible réflectivité traduisent la transparence de ce matériau. Ces facteurs rendent cette pérovskite candidate

comme absorbeur dans les cellules photovoltaïques. On remarque l'absence de perte optique dans les domaines visible et ultraviolet. Le maximum de perte optique 4% se produit pour des longueurs d'ondes aux alentours de 74 nm, et qui correspond au domaine extrême de l'ultraviolet.

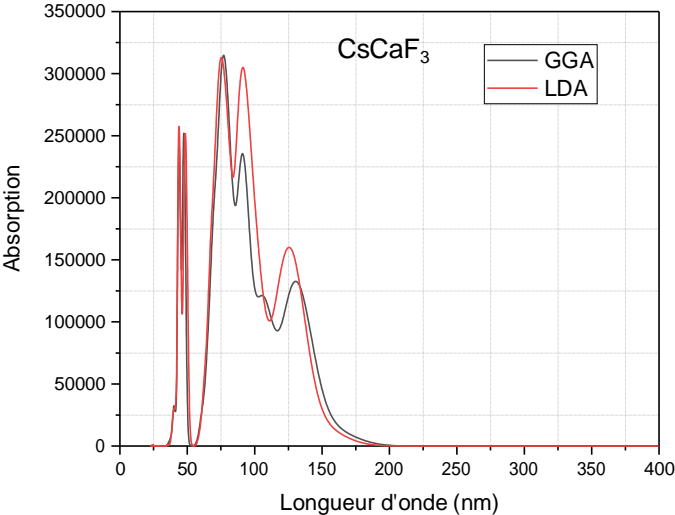


Fig. III12. L'absorption dans CsCaF₃.

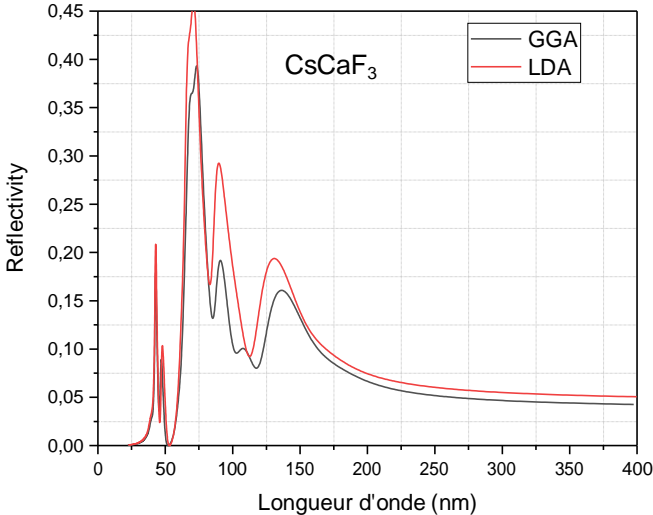


Fig. III13. La réflectivité dans CsCaF₃.

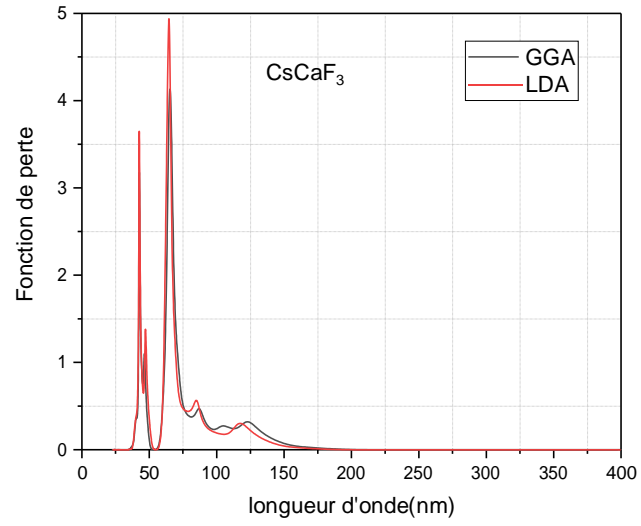


Fig. III14. Fonction de pertedans CsCaF₃.

Références

- [1] A.S. Verma, V.K. Jindal, J. Alloys Compd. 485 (2009) 514.
- [2] C.G. Ma, M.G. Brik, Comp. Mat. Sci. 58 (2012) 101.
- [3] V. Luana, A. Costales, A.M. Pendas, Phys. Rev. B 55 (1997) 4285.
- [4] L.E.A. Jones, R.C. Liebermann, Phys. Earth Plan. Inter. 9 (1974) 101.
- [5] B. G. Pfrommer, M. Côte', S. G. Louie, M. L. Cohen, "Relaxation of Crystals with the Quasi-Newton Method", J. Comp. Phys. 131, 233 (1997).
- [6] F. Birch, "Finite elastic strain of cubic crystals", Phys. Rev. 71, 809 (1947)
- [7] A. Boudali, "Etude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des pérovskites cubiques LaAlO_3 et XTiO_3 (X= Ca, Sr, Pb)", thèse de doctorat, Université d'Oran1, Algérie (2011).
- [8] M. de Jong and al. "Charting the complete elastic properties of inorganic crystalline compounds", Scientific Data, 2, 150009 (2015).
(<https://materialsproject.org/materials/mp-7986/>) (21/06/2021).
- [9] Dj. Cherrad, "Étude Ab initio des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des perovskites CaXO_3 (X=Sn et Hf) dans la phase cubique et orthorhombique", thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas de Sétif, Algérie (2012).
- [10] O. Diéguez et al. Phys. Rev. B 72, 144101 (2005).
- [11] B.B. Karki, G.J. Ackland, and J. Crain, "Elastic instabilities in crystals from ab initio stress-strain relations", J. Phys.: Condense Matter 9, 8579 (1997).
- [12] O. Beckstein, J.E. Klepeis, G.L.W. Hart, and O. Pankratov, "First-principles elastic constants and electronic structure of α - Pt_2Si and PtSi ", Phys. Rev. B 63, 134112 (2001).

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail a été réalisé à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité en utilisant les approximations GGA et LDA implémentées dans le code CASTEP.

Le semi-conducteur étudié est la pérovskite CsCaF_3 cristallisée dans la phase cubique idéale, pour laquelle on a calculé les propriétés structurales, électroniques et optiques. Nos résultats avec l'approximation (LDA) et l'approximation (GGA) sont dans leur majorité, en bon accord avec les valeurs théoriques disponibles dans la littérature.

On a constaté que ce composé montre un bonding covalent et est élastiquement stable dans l'intervalle de pression 0-50 GPa, mais quelque peu fragiles étant donné qu'ils n'ont pas une dureté élevée et montre un module de cisaillement faible. Sur cet intervalle de pression et dans l'étude de l'effet de la pression sur les constantes élastiques et le module de compression du composé CsCaF_3 , nos résultats sont prédictifs.

En investiguant les propriétés électroniques par les approches (GGA et LDA), on a calculé la structure de bandes, la variation du gap d'énergie en fonction de la pression et les densités d'états totale et partielle. Nos résultats ont montré que le gap énergétique est indirect ($M \rightarrow \Gamma$) pour les deux approximations en variant la pression entre 0 et 50 GPa, le gap augmente presque linéairement dans les deux cas, puis stagne à partir de 20 GPa et la variation est approximativement quadratique. Par ailleurs, le haut de la bande de valence est dominé par une forte contribution des orbitales F-p, et Ca-s pour les deux approximations. L'hybridation F-p, et Ca-s traduit la liaison covalente dans ce composé et un vide est bien présent pour le bas de la bande de conduction.

En étudiant les propriétés optiques, on a montré que la fonction diélectrique complexe devient réelle à partir de 75 nm pour les deux approximations. L'indice de réfraction est pratiquement constant de valeur 0.95. Un maximum de conductivité optique et absorption est obtenu dans le domaine extrême ultraviolet et une absence de perte optique est notée dans le visible et l'ultraviolet. Par conséquent, notre pérovskite montre des propriétés optiques adéquates dans le domaine extrême ultraviolet, ce qui promet sa candidature comme absorbeurs dans les cellules photovoltaïques.