



N° d'ordre :

UNIVERSITE DE M'SILA

FACULTE DES SCIENCES ET DES SCIENCES DE L'INGENIORAT

Département de physique

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de Magister

Spécialité : physique

Option : Sciences des matériaux

Par

Zerarga Fares

SUJET

**Contribution à l'étude des propriétés
structurales, électroniques et élastiques de
quelques spinelles $A^{II}B_2^{III}O_4$**

Soutenu publiquement le 27 / 04 / 2008 devant le jury composé de :

H. Latelli	Maître de Conférences	Université de M'Sila	Président
A. Bouhemadou	Professeur	Université de Sétif	Rapporteur
Y. Benarioua	Professeur	Université de M'Sila	Examineur
D. Maouche	Maître de Conférences	Université de Sétif	Examineur

Promotion : 2007/2008

REMERCIEMENT

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon encadreur M. Abdelmadjid Bouhemadou, Professeur à l'université Ferhat Abbas de Sétif, qui a supervisé ce travail de recherche dont il est l'initiateur. Je le remercie pour son savoir, ces critiques précieuses, sa grande patience et sa disponibilité totale durant toute la période d'élaboration de ce travail.

J'adresse un vif remerciement à M. H'mida Latelli, Maître de conférences à l'université de M'Sila, qui a bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail de recherche et de présider le jury.

Je remercie M. Younes Benarioua, Maître de conférences à l'université de M'Sila et M. Djamel Maouche, Maître de conférences à l'université Ferhat Abbas de Sétif, ont bien voulu participer au jury, qu'ils trouvent ici l'expression de mes profonds respects.

Que tous ceux et celles qui m'ont aidé de près ou de loin durant toute ma formation, trouvent ici mes remerciements les plus vifs et ma reconnaissance la plus profonde.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

- **La mémoire de mon père.**
- **Ma très chère mère qui m'a soutenue durant toute ma formation.**
- **Mes frères.**
- **Mes soeurs**
- **A toute ma famille.**
- **A tous mes amis.**

Zerarga Fares

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Première Partie	6
Cadre théorique	6
Chapitre 1	
Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)	7
1.1 Introduction	8
1.2 Equation de schrodinger d'un cristal	8
1.3 L'approximation de Born – Oppenheimer	9
1.4 L'approximation de Hartree-Fock	10
1.5 La théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	12
1.6 L'Approximation de la Densité locale (LDA)	13
1.7 L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	14
1.8 Solution de l'équation de Kohn et Sham	14
Chapitre 2	
Ondes planes augmentées linéarisées	17
2.1 Ondes planes augmentées (APW)	18
2.2 Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)	21
2.3 La méthode LAPW+LO	22
2.4 La méthode APW+lo	22
2.5 Wien2k	23
2.6 Structure du code Wien2k	24
Deuxième Partie	25
Résultats et Discussion	25
Chapitre 3	
Propriétés structurales des composés CdAl_2O_4, CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4	26
3.1 Les détails du calcul	27
3.2 Test de convergence	29

3.3 Propriétés structurales des composés CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4	31
3.4 La dépendance du paramètre du réseau de pression	38

Chapitre 4

Propriétés électroniques des composés CdAl_2O_4, CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4	41
4.1 Bandes d'énergies	42
4.2 Densité des états électroniques de CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4	49
4.3 L'effet de la pression hydrostatique sur les gaps d'énergies	50

Chapitre 5

Propriété élastiques des matériaux	54
5.1 Contraintes mécaniques	55
5.1.1 Définition	55
5.1.2 État de contraintes particulières	56
5.1.2. a Etat de Contrainte uniaxiale σ	57
5.1.2. b Etat de Contrainte biaxiale	57
5.1.2. c Etat de Contrainte cisaillement simple	57
5.1.2. d Etat de tension ou compression hydrostatique	58
5.2 Déformation	58
5.2.1 Définition	58
5.2.1. a Déformation élastique	58
5.2.1. b Déformation plastique	58
5.2.2 Déformation a une dimension	58
5.2.3 Déformation a tridimensionnelle	59
5.3 Elasticité, loi de Hooke des solides isotropes	62
5.4 La loi de Hooke généralisée	64
5.5 Influence des symétries	66
5.6 Relation entre les élasticités et les rigidités	67
5.7 Méthode de calcul	68
5.8 Résultats et discussions	69
5.9 Température de Debye	76
Conclusion	78
Références	79

Résumé	82
Annexe : Publications et Communications	83

Liste des Figures

Fig 1.1: Schéma des calculs self consistant de la Théorie Fonctionnelle de la Densité.....	16
Fig 2.1: Partition de l'espace selon la méthode APW	19
Fig 2.2 : Structure du code Wien2k	24
Fig 3.1: convergence de l'énergie totale de CdAl_2O_4 en fonction du nombre de points k dans la zone réduite de Brillouin en utilisant la LDA	30
Fig 3.2 : convergence de l'énergie totale de CdAl_2O_4 en fonction du paramètre de coupure $R_{mt}^{\min} * K_{\max}$ en utilisant la LDA	30
Fig 3.3 : La maille conventionnelle du spinelle AB_2O_4	31
Fig 3.4 : Variation de l'énergie total en fonction du volume de la maille primitive obtenue par l'utilisation de : (a)- la LDA, (b)- la GGA pour CdAl_2O_4	33
Fig 3.5 : Variation de l'énergie total en fonction du volume de la maille primitive obtenue par l'utilisation de : (a)- la LDA, (b)- la GGA pour CdGa_2O_4	34
Fig 3.6 : Variation de l'énergie total en fonction du volume de la maille primitive obtenue par l'utilisation de : (a)- la LDA, (b)- la GGA pour CdIn_2O_4	35
Fig 3.7 : Calcul de la dépendance de pression du paramètre de réseau pour CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 en utilisant : (a)- LDA, (b)- GGA	39
Fig 4.1 : Première zone de Brillouin d'un réseau cf c. Les points de haute symétrie sont Indiqués.....	42
Fig 4.2 : (a) Structure de bandes, (b) densité d'états totale et partielle de CdAl_2O_4 en utilisant la GGA – EV	45
Fig 4.3 : (a) Structure de bandes, (b) densité d'états totale et partielle de CdGa_2O_4 en utilisant la GGA – EV	46
Fig 4.4 : (a) Structure de bandes, (b) densité d'états totale et partielle de CdIn_2O_4 en utilisant la GGA – EV	47
Fig 4.5 : Variation des gaps (Γ - Γ , X-X ,K-K ,L-L ,W-W) en fonction de la pression hydrostatique de CdAl_2O_4 en utilisant la GGA-EV.....	52
Fig 4.6 : Variation des gaps (Γ - Γ , X-X ,K-K ,L-L ,W-W, Γ -K, Γ -L) en fonction de la pression hydrostatique de CdGa_2O_4 en utilisant la GGA-EV.....	52

Fig 4.7: Variation des gaps (Γ - Γ , X-X ,K-K ,L-L ,W-W, Γ -K, Γ -L) en fonction de la pression hydrostatique de CdIn ₂ O ₄ en utilisant la GGA-EV	53
Fig 4.8 : Variation de UVBW en fonction de la pression hydrostatique pour les trois composés en utilisant la GGA-EV.....	53
Fig 5.1.a traction axiale d'une tige isotrope à l'équilibre statique.....	55
Fig 5.1.b Force exercées sur les faces d'un cube de volume unité, dans un corps soumis à des contraintes homogène.....	56
Fig 5.1. c Cas d'une plaque mince dont les arêtes est soumise à des forces.....	57
Fig 5.1.d Cas de cisaillement simple dans deux directions orthogonales.....	57
Fig 3.1.e Contraintes selon toutes les directions. a – tension, b –compression.....	58
Fig 5. 2. a Déformation unidimensionnelle.....	59
Fig 5. 2. b Déformation tridimensionnelle.....	59
Fig 5. 3. a courbe de d'essai de traction.....	62
Fig 5. 3. b la traction uniaxial (suivant x) d'une éprouvette cylindrique.....	63
Figure 5.7.1 : Variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte orthorhombique et monoclinique, appliquée pour CdAl ₂ O ₄ .en utilisant : (a)-LDA, (b)-GGA	73
Figure 5.7.2 : Variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte orthorhombique et monoclinique, appliquée pour CdGa ₂ O ₄ .en utilisant : (a)-LDA, (b)-GGA.....	74
Figure 5.7.3 : Variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte orthorhombique et monoclinique, appliquée pour CdIn ₂ O ₄ .en utilisant : (a)-LDA, (b)-GGA	75

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1: Notre choix des différents paramètres inclus dans le calcul pour les composés CdX_2O_4 ($\text{X} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$).....	28
Tableau 3.2: Les propriétés structurales du CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 ; paramètre du réseau d'équilibre a_0 , paramètre interne u , le module de compressibilité B_0 et sa dérivé....	36
Tableau 3.3 : Les coefficients de pression linéaires et quadratiques des paramètres de réseau pour les composés CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 en utilisant la LDA et GGA.....	38
Tableau 4.1 : Valeurs des importants gaps (en eV) et de la largeur de plus haute bande de valence (UVBW) (en eV) pour CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 en utilisant la valeur optimisée du paramètre de réseau	44
Tableau 4.2 : Valeurs des importants gaps (en eV) et de la largeur de plus haute bande de valence (UVBW) (en eV) pour CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 en utilisant les valeurs expérimentales du paramètre de réseau	48
Tableau 4.3 : Les coefficients de pression linéaires α (en unité 10^{-2} eV GPa^{-1}) et quadratiques β (en unité 10^{-4} eV GPa^{-2}) des importants gaps direct, gaps indirect et UVBW en utilisant GGA-EV pour CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4	51
Tableau 5.1: Les constants élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{44} (en GPa)), le module de Young (E (en GPa), le module de cisaillement (G (en GPa)) et le coefficient de poisson (ν) pour CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 en utilisant les deux approximations LDA et GGA.....	70.
Tableau 5.2 : calcul de la densité ρ (g/cm^3), la vitesse longitudinale v_l (m/s), la vitesse transversale v_t (m/s) et la vitesse moyenne v_m (m/s) calculées à partir des modules élastiques, la température Debye θ_D (K) calculée à partir de la vitesse moyenne du son pour CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 en utilisant les deux approximations LDA et GGA	77

Introduction Générale

La physique de la matière condensée et la science des matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines.

Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques...etc.

Les propriétés physiques d'un solide sont étroitement liées au comportement des électrons qui le constituent. Le principal but de la théorie de la matière condensée est de résoudre le problème de la structure électronique des solides. La théorie de la structure électronique est utile à la fois pour comprendre et interpréter les résultats expérimentaux, et pour servir comme moyen de prédiction.

Pour une compréhension fondamentale de la structure électronique et par conséquent des propriétés des matériaux, les théoriciens ont développé des méthodes basées sur des modèles dits : semi-empiriques. De tels modèles comportent souvent de nombreux paramètres ajustables aux données expérimentales. D'autres méthodes de calcul plus rigoureuses et plus sophistiquées dites *ab-initio*, basées sur la théorie quantique fondamentale, utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrées pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes sont devenues aujourd'hui un outil de base pour l'étude des propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques,... des molécules et des matériaux. Elles sont aussi un outil de choix pour l'étude de certains effets difficiles ou impossibles de déterminer par voie expérimentale et pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

La puissance des calculs *ab-initio* a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964) [1], qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique.

Parmi les méthodes *ab-initio*, la méthode FP-(L) APW+lo (full potential – (Linearized) augmented plane wave plus local orbitals) est l'une des plus précises, actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Ce mémoire de magister a pour but de contribuer à la détermination par la méthode FP-(L)APW+lo des propriétés structurales (pas de réseau, module de rigidité), les propriétés

élastiques (modules d'élasticité et température de Debye) et les propriétés électroniques (bandes d'énergie et densité d'états) des composés spinelles : CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 et de tester l'efficacité et la précision de la méthode employée et cela en comparant nos résultats aux données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature.

Les composés de formule chimique générale $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$, ou $A = \text{Mg, Ca, Zn, Cd, Hg, B} = \text{Al, Ga, In}$ et $C = \text{O, S, Se, Te}$, forment une large famille appelé : les spinelle. Quand $C = \text{O}$, les $A^{II}B_2^{III}\text{O}_4$ forment une famille appelée : les oxydes spinelles.

La structure spinelle se rencontre pour les oxydes métalliques de formule $(A^{2+})(B^{3+})_2(O^{2-})_4$, les ions A et B peuvent être du même élément chimique ex : Fe_3O_4 , ou être différents ex : CdAl_2O_4

Dans les oxydes de structure spinelle $A^{II}B_2^{III}\text{O}_4$, les anions O^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées, définissant des sites cationiques tétraédriques et octaédriques. Les sites tétraédriques seront désignés par la notation A et les sites octaédriques par la notation B. La maille de $A^{II}B_2^{III}\text{O}_4$ contient 32 atomes d'oxygène, qui définissent 32 sites B et 64 sites A. Seulement 8 sites A et 16 sites B sont occupés par des cations. La plus petite maille cubique contient donc 8 groupes formulaires de type AB_2O_4 .

Il existe deux formes différentes de spinelles AB_2O_4 selon le type d'occupation des sites octaédriques et tétraédriques de la structure. Dans un spinelle normal, l'élément A occupe un site tétraédrique tandis que les deux cations B occupent des sites octaédriques, placés conventionnellement entre crochets, d'où la formule $A[\text{B}_2]\text{O}_4$. En revanche, si la moitié des cations B va se placer sur les sites tétraédriques, on obtient un spinelle inverse de formule $\text{B}[\text{AB}]\text{O}_4$.

Des quantités variables d'impureté comme le fer, le manganèse et le chrome donnent à ces spinelles différentes couleurs : rouge, bleu, vert, marron ou noir. La variété rouge clair- un aluminat de magnésium presque pur – est nommée rubis spinelle ou rubis balais. Le spinelle noir contient du fer : c'est le pléonaste ou ceylanite. Le spinelle jaune à vert –marron contient du chrome : c'est la picotite... Des spécimens transparents et délicatement colorés sont utilisés comme gemmes. La plupart des spinelles employés comme gemmes sont des rubis spinelles de couleur rouge. On trouve les rubis-spinelles dans les sables du Sri Lanka et à Madagascar. Il existe environ deux cents sortes de spinelles synthétiques [2].

Les spinelles possèdent des propriétés physiques diverses et ont des applications technologiques variées tel que : magnétisme, ferroélectricité, et supraconductivité [3,4]. Ces matériaux sont caractérisés par une grande transmissibilité dans le spectre visible et par leurs

excellentes propriétés électriques en particulier sous forme de couches minces. Ils sont des semi-conducteurs ayant un gap d'énergie important. Par conséquent, ils trouvent l'application dans de nombreux dispositifs tels que les piles solaires, les affichages à panneau plat, les circuits invisibles de sécurité [5-8]. Ils ont aussi des applications pour la géophysique [9 -11].

On retrouve des spinelles dans des applications aussi variées que la catalyse (Co_3O_4 est présent dans les pots catalytiques, les processus de désulfuration - il fait également partie de la composition du tonner des photocopieurs), les pigments (CoAl_2O_4 , bleu decobalt), les aimants naturels (Fe_3O_4) et plus largement les ferrites (MFe_2O_4 , M étant un métal divalent quelconque) [12].

Les spinelles, CdX_2O_4 ($X = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$), sont soumis à divers travaux expérimentaux et théoriques, se concentrant sur les propriétés structurales [13-20], les propriétés électroniques [21,22], la photoluminescence et les spectres optiques [22-28], les mesures par la méthode de photoelectrochimie de CdGa_2O_4 [23] ont mis en évidence un gap optique indirect de 3.07 eV. En dépit de ces études, un certain nombre de propriétés de base sont toujours inconnu, par exemple l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés électroniques et optiques. D'ailleurs, les constantes élastiques ne sont pas également déterminés expérimentalement. Pour cette raison, nous choisissons la méthode FP-(L) APW+lo afin de calculer les propriétés de ces spinelles et compléter les travaux expérimentaux et théoriques existants. Il est donc intéressant d'étudier les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états), structurales (pas de réseau, module de rigidité et sa dérivé) et élastiques (constants élastiques, température de Debye) de CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 par cette méthode associée à la LDA et la GGA. En effet, ce procédé de calcul n'avait pas encore été utilisé pour ces matériaux.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend deux parties:

- La première partie est consacrée aux fondements théoriques, elle est composée de deux chapitres. Le premier est destiné au fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le deuxième présente la méthode FP-(L) APW+lo (full potential (Linearized) augmented plane wave plus local orbitals).
- La deuxième partie résume nos résultats, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles en littérature. Cette partie est composée de trois chapitres. Le premier chapitre est destiné à l'étude des propriétés structurales des composés CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 . Le deuxième chapitre est dédié aux

calculs des propriétés électroniques de ces matériaux. Le dernier chapitre est consacré aux calculs des modules élastiques de ces composés.

Finalement, on terminera par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

Première Partie

Cadre Théorique

Chapitre 1

Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

1.1 Introduction

La description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte ("équation à plusieurs corps") qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce "problème à plusieurs corps" en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile.

1.2 Equation de Schrödinger d'un cristal

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions (noyaux) lourds de charge positive et les électrons légers de charge négative. Le problème général est d'essayer de calculer toutes les propriétés de ces particules (ions + électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger:

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

Tel que E est l'énergie de l'état fondamental du cristal décrit par la fonction d'onde Ψ du cristal.

H est l'hamiltonien exact d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H_{\text{tot}} = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N} \quad (1.2)$$

Dans laquelle les termes T_e , T_N , V_{e-e} , V_{N-N} et V_{e-N} correspondent respectivement :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i \quad (\text{est l'énergie cinétique des électrons}) \quad (1.3)$$

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k \quad (\text{est l'énergie cinétique des noyaux}) \quad (1.4)$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{interaction répulsive (électron -électron)}) \quad (1.5)$$

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} U_{kl} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \quad (\text{interaction répulsive (noyaux - noyaux)}) \quad (1.6)$$

$$V_{e-N} = \sum_{i,k} U_{ik} = - \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad (\text{interaction attractive (noyaux - électron)}) \quad (1.7)$$

e = la charge de l'électron.

m = la masse de l'électron.

M = masse de noyau.

r_i, r_j définissent les positions des électrons (i) et (j), respectivement.

R_k, R_l définissent les positions des noyaux (k) et (l), respectivement.

Z_k, Z_l : sont les nombres atomiques des noyaux (k) et (l), respectivement.

L'équation de Schrödinger (1.1) contient $3(Z+1)N$ variables ; N étant le nombre d'atomes du cristal. Puisque on trouve dans 1cm^3 d'un solide cristallin près de 5.10^{22} atomes, en posant $Z = 14$, le nombre des variables sera égal à 2.10^{24} [29]. Il est plus évident qu'on va pas obtenir une solution générale à cette équation. Cela tient non seulement à des difficultés de calcul d'ordre technique, mais également à une impossibilité de le faire, car la mécanique quantique moderne ne dispose d'aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant un grand nombre de particules. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, il est indispensable de réduire ce système à un système de particules indépendantes. Dans ce cas l'équation de Schrödinger peut être décomposée en un système d'équations, chaque équation ne décrivant que le mouvement d'une seule particule. Pour cela il faut faire des approximations.

1.3 L'approximation de Born – Oppenheimer

Du fait que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons, d'après Born et Oppenheimer [30], on peut négliger leurs mouvements par rapport à ceux des électrons et on ne prend en compte que ceux des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_N des noyaux, l'énergie potentielle noyaux – noyaux V_{N-N} devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$H_{\text{tot}} = H_e + V_{N-N} \dots \dots \dots (1.8)$$

$$\text{tel que : } H_e = T_e + V_{N-e} + V_{e-e} \dots \dots \dots (1.9)$$

H_e est l'hamiltonien électronique, donc on obtient une équation très simple par rapport à l'originale. Et le problème est réduit à la recherche des valeurs et des fonctions propres pour les électrons, autrement dit résoudre l'équation :

$$H_e \Psi = E_e \Psi \dots \dots \dots (1.10)$$

Les fonctions propres ainsi obtenues conduisent directement à celles du système

$$\Psi_{\text{sys}}(r, R) = \chi(R) \varphi(r, R) \dots \dots \dots (1.11)$$

Où $\chi(R)$ est la fonction d'onde des noyaux et $\varphi(r, R)$ est la fonction d'onde des électrons avec les noyaux fixes dans la position R . La position des noyaux devient un paramètre et l'équation de Schrödinger est résolue pour un ensemble de positions fixes des noyaux.

L'énergie du système sera :

$$E_{\text{sys}} = E_{\text{el}} + V_{\text{N-N}} \dots \dots \dots (1.12)$$

La nouvelle équation (1.10) obtenue représente un problème à N corps dont la résolution rigoureuse ne peut pas être obtenue analytiquement sauf dans les cas très simples comme celui de l'atome d'hydrogène, pour le faire dans le cas le plus général, il faut introduire une autre approximation dite de Hartree-Fock.

1.4 L'approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree consiste à remplacer l'interaction de chaque électron de l'atome avec tous les autres par l'interaction avec un champ moyen créé par les noyaux et la totalité des autres électrons, c'est-à-dire que l'électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux [31]. Cela permet de remplacer le potentiel du type $\frac{1}{r_{ij}}$ qui dépend des coordonnées de deux électrons par une expression définissant l'interaction électronique qui dépend des coordonnées de chaque électron isolé.

Alors on peut écrire :

$$H = \sum_i H_i \dots \dots \dots (1.13)$$

$$\text{Avec : } H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \dots \dots \dots (1.14)$$

Tel que : $U_i(r_i) = -\sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_k^0|}$ est l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux (k).

R_k^0 = est la position fixe des noyaux (k).

$$V_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \text{ est la champ effectif de Hartree.}$$

L'équation (1-14) s'écrit :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r) \dots \dots \dots (1.15)$$

Où $V(r)$ est le potentiel moyen du cristal possédant la périodicité du réseau, il contient le potentiel périodique dus aux ions et les effets dus aux interactions de l'électron avec tous les autres électrons.

La fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonction d'onde de chacun des électrons, et l'énergie de ce système électronique est égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$\Phi_e(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \Phi_1(r_1)\Phi_2(r_2)\Phi_3(r_3)\dots\Phi_n(r_n) \quad (1.16)$$

$$E = E_e = E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_n \quad (1.17)$$

$$\text{avec : } H_i \Phi_i = E_i \Phi_i \quad (1.18)$$

$$H_e \Phi_e = E_e \Phi_e \quad (1.19)$$

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

$$\left[\frac{-1}{2} \frac{\hbar^2}{m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (1.20)$$

Mais tant que l'électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree. Pour corriger ce défaut, Fock [32], a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [32]

$$\Psi_e = \Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_1(r_2) & \dots & \Psi_1(r_n) \\ \Psi_2(r_1) & \Psi_2(r_2) & \dots & \Psi_2(r_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_n(r_1) & \Psi_n(r_2) & \dots & \Psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (1.21)$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation.

Le système d'équations (1.20) se résout de manière autocohérente dans la mesure où le potentiel dépend des fonctions d'onde. Cette approximation conduit à de bons résultats notamment en physique moléculaire, mais dans le cas des systèmes étendus comme les solides reste difficile.

1.5 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

En 1920, Thomas et Fermi ont montré que l'énergie d'un gaz homogène d'électrons est fonction de sa densité électronique [33], [34]. L'idée de Hohenberg et Kohn en 1964 fut de généraliser cette approche à tout système électronique [1].

Le Formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional theory) est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn [1]. Ces derniers montrent que l'énergie totale E d'un système interagissant de spin non polarisé dans un potentiel externe est une fonctionnelle unique de la densité d'électrons $\rho(r)$

$$E = E(\rho) \dots\dots\dots (1.22)$$

$$\begin{aligned} E_{\text{Vext}}[\rho] &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{\text{ext}} | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{\text{ext}} | \Psi \rangle \end{aligned}$$

$$E_{\text{Vext}}[\rho] = F_{\text{HK}}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} \dots\dots\dots (1.23)$$

Et comme la valeur minimale de la fonctionnelle de l'énergie totale est l'énergie de l'état fondamental du système. Ils ont montré que la densité qui donne cette valeur minimale est la densité exacte de l'état fondamental d'une particule, et que les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E[\rho_0] = \text{Min } E[\rho] \dots\dots\dots (1.24)$$

Reste à déterminer $F_{\text{HK}}[\rho]$. Formellement :

$$F_{\text{HK}}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \dots\dots\dots (1.25)$$

Où : $T[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique du système électronique et $V_{ee}[\rho(r)]$ est le terme d'interactions électrons – électrons. Comme les expressions de T et de V_{ee} n'étaient pas connues, Kohn et Sham [35] ont proposé les séparations suivantes :

$$\begin{aligned} T[\rho(r)] &= T_s[\rho(r)] + (T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]) \\ &= T_s[\rho(r)] + V_c[\rho(r)] \dots\dots\dots (1.26) \end{aligned}$$

$T_s[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction

$V_c[\rho(r)]$ est l'énergie de corrélation qui est négligée dans l'approximation de Hartree-Fock

$$\begin{aligned} V_{ee}[\rho(r)] &= V_H[\rho(r)] + (V_{ee}[\rho(r)] - V_H[\rho(r)]) \\ &= V_H[\rho(r)] + V_x[\rho(r)] \dots\dots\dots (1.27) \end{aligned}$$

$V_H[\rho(r)]$ est la composante de Hartree de l'énergie

$V_x[\rho(r)]$ est l'énergie de l'échange qui est négligée par Hartree

$$\begin{aligned} \text{Donc : } F_{\text{HK}} [\rho(r)] &= T_s [\rho(r)] + V_c [\rho(r)] + V_H [\rho(r)] + V_x [\rho(r)] \\ &= T_s [\rho(r)] + E_H [\rho(r)] + E_{xc} [\rho(r)] \dots\dots\dots (1.28) \end{aligned}$$

$$\text{tel que : } E_{xc} [\rho(r)] = V_x [\rho(r)] + V_c [\rho(r)] \dots\dots\dots (1.29)$$

Où on définit le terme d'échange et de corrélation

$$E_{xc} [\rho(r)] = \{V_{ee} [\rho(r)] - E_H [\rho(r)]\} + \{T [\rho(r)] - T_s [\rho(r)]\} \dots\dots\dots (1.30)$$

C'est un terme contenant les contributions d'échange et de corrélation à l'énergie, ainsi que la contribution provenant des interactions électroniques non prises en compte dans T_s et E_H .

On en déduit les équations de Kohn et Sham [35] qui permettent de résoudre le problème :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{\text{eff}}(r)\right)\Phi_i(r) = \varepsilon_i\Phi_i(r) \dots\dots\dots (1.31)$$

$$\text{Tel que : } V_{\text{eff}}(r) = V_H [\rho(r)] + V_{xc} [\rho(r)] + V_{\text{ext}} [\rho(r)] \dots\dots\dots (1.32)$$

Où la densité électronique est donnée par la somme des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{\text{occup}} \Phi_i^*(r)\Phi_i(r) \dots\dots\dots (1.33)$$

Où:

- Les Φ_i sont les états d'une seule particule.

$$\bullet \quad V_H [\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (\text{est le potentiel de Hartree des électrons}) \dots\dots\dots (1.34)$$

$$\bullet \quad V_{xc} [\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc} [\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{est le potentiel d'échange et de corrélation}) \dots\dots\dots (1.35)$$

L'équation (1.31) peut être vue comme une équation de Schrödinger d'une seule particule où le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif défini en (1.32). Les fonctions d'ondes alors obtenues n'ont pas de signification physique. Le problème de départ revient donc à la résolution de N équations de ce type.

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn et Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formulation de $E_{xc} [\rho(r)]$ et pour cela, on est obligé de passer par une approximation.

1.6 L'Approximation de la Densité locale (LDA)

Pour approximer la fonctionnelle de la densité $E_{xc} [\rho(r)]$, Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) [36], qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

$$E_{xc}^{LDA} [\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}} [\rho(r)] dr^3 \dots\dots\dots (1.36)$$

Où $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz électronique uniforme de densité ρ que l'on connaît sa forme.

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\partial E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (1.37)$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'Approximation de la Densité de Spin Locale (LSDA : Local Spin Density Approximation) où l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] dr^3 \quad (1.38)$$

1.7 L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Malgré la simplicité de la LDA, elle a donné des résultats fiables dans plusieurs cas, mais ils y avaient des cas où elle était en contradiction avec l'expérience. Pour cette raison le gradient de la densité d'électron a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA où l'énergie E_{xc} est en fonction de la densité d'électron et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r), \nabla \rho(r)] dr^3 \quad (1.39)$$

La GGA est donnée par différentes paramétrisations, parmi elles celles de Perdew et ses collaborateurs [37,38].

1.8 Solution de l'équation de Kohn et Sham

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

$$H_{\text{sp}} \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (1.40)$$

Tel que : $H_{\text{sp}} = \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc} + V_{\text{ext}} \right)$ est l'hamiltonien de Kohn et Sham pour une seule particule (single particle).

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc} + V_{\text{ext}} \right) \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (1.41)$$

Les méthodes basées sur la DFT sont classées suivant les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et les orbitales de Kohn et Sham. Plusieurs choix de la représentation sont faites pour minimiser le coût de calcul en terme du temps en maintenant suffisamment la précision. La vitesse du processeur (CPU) joue un rôle dans le calcul scf, si

elle est minimale le temps sera plus important. Dans le cas inverse, le temps se réduira.

Dans ce mémoire on a choisi un type de représentation, celui de (FP-(L) APW+lo) (full potential – (Linearized) Augmented Plane Wave plus local orbitals) qu'on va voir en détail dans le chapitre qui suit.

Dans la méthode (FP-(L) APW+lo) les orbitales de Kohn et Sham peuvent être écrits sous la forme:

$$\Phi_i(\mathbf{r}) = \sum C_{i\alpha} \Phi_{\alpha}(\mathbf{r}) \dots \dots \dots (1.42)$$

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

La solution de l'équation de Kohn et Sham est obtenue pour les coefficients $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale

La résolution de l'équation de Kohn et Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Donc la résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par le schéma de la figure (1.1) [39]. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_0 pour diagonaliser l'équation séculaire : $(H - \varepsilon_i S) = 0 \dots \dots \dots (1.43)$ (tel que H représente la matrice hamiltonien et S la matrice de recouvrement). Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (1.42).

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \dots \dots \dots (1.44)$$

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

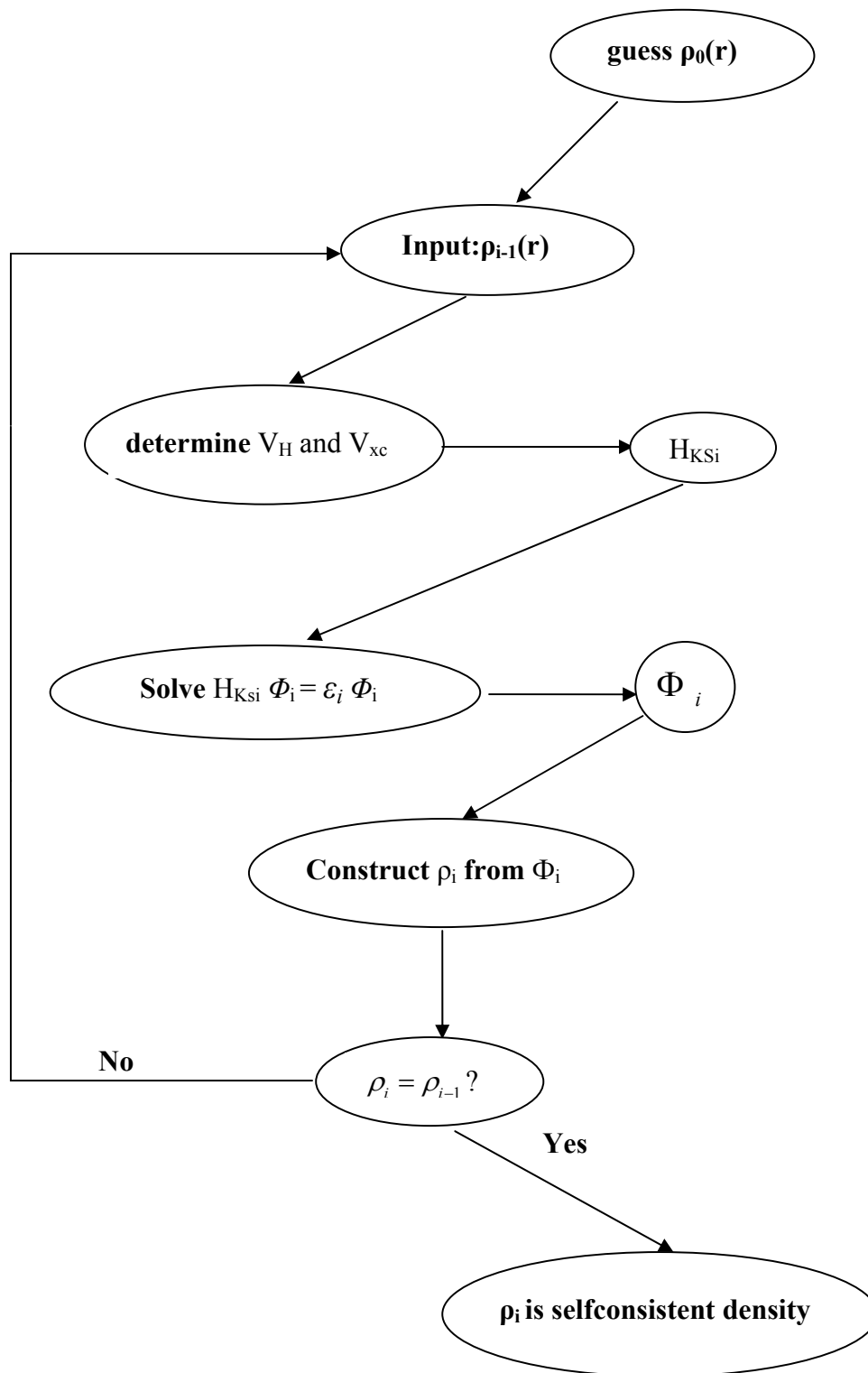


Figure1.1: Schéma des calculs self consistant de la Théorie Fonctionnelle de la Densité

Chapitre 2

Ondes planes augmentées linéarisées

2.1 Ondes planes augmentées (APW)

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : linearised augmented plane wave), développée par Andersen [40], est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées la APW développée par Slater, donc avant d'exposer le principe de LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW.

En 1937, Slater [41] proposa comme base les fonctions d'ondes planes augmentées (APW : Augmented Plane Wave) pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT. La méthode APW est basée sur l'approximation « Muffin-tin » pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation la cellule unitaire est divisée en deux régions :

(i) Des sphères appelées « Muffin-tin » qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome α de rayon R_α .

(ii) Une région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères voir (Figure (2.1)), dans lesquelles deux catégories appropriées de bases sont utilisées :

1. Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques « Muffin-tin » (région I).
2. Des ondes planes pour la région interstitielle (région II).

Soit :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} a_{lm}^\alpha u_{lm}^\alpha(r, \varepsilon) y_{lm}(\hat{r}) \dots r < R_\alpha \\ \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G \exp(i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) \dots r \in II \end{cases} \dots\dots\dots (2.1)$$

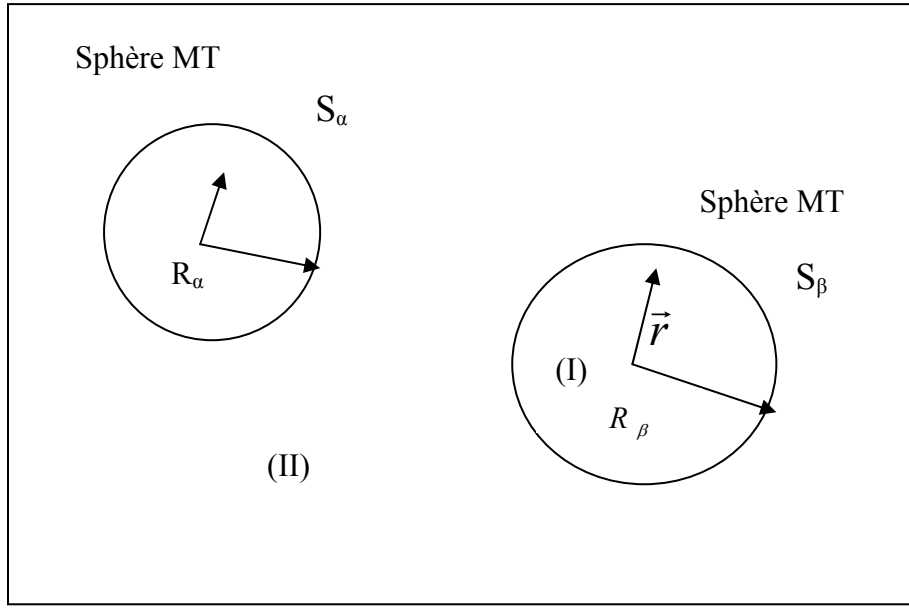


Figure2.1: Partition de l'espace selon la méthode APW

(I) : Zone « Muffin-tin », (II) : Zone interstitielle.

Tel que : $\varphi(\vec{r})$, Ω , $u_{lm}^\alpha(r, E)$, $y_{lm}(\vec{r})$, C_G , a_{lm}^α , $\vec{r}$, R_α , R_β , $\vec{k}$ et $\vec{G}$ représentent respectivement la fonction d'ondes, le volume de cellule unitaire de simulation, la fonction radiale, l'harmonique sphérique, les coefficients du développement en ondes planes et en harmonique sphérique, la position à l'intérieur de la sphère α et β avec les coordonnées polaires r et $\hat{r}$, le rayon de la sphère α « Muffin-tin », le rayon de la sphère β « Muffin-tin », le vecteur d'onde dans la première zone irréductible de Brillouin (ZIB) et le vecteur du réseau réciproque.

La fonction $u_l^\alpha(r, E)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale dans le cas d'un atome libre α qui s'écrit sous la forme suivante :

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E_l \right\} r u_l^\alpha(r, E) = 0 \dots\dots\dots (2.2)$$

Dans laquelle $V^\alpha(r)$ représente la composante sphérique du potentiel à l'intérieur de la sphère « Muffin-tin » et E_l représente l'énergie de linéarisation.

Slater a justifié l'utilisation de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quand aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est égal à une valeur propre.

Les coefficients a_{lm}^α sont déterminés d'une manière à assurer la continuité de la fonction d'onde à la limite de la sphère « Muffin-tin ». Pour y faire, on va développer l'onde plane en fonction des fonctions sphériques de Bessel, ensuite on l'égalisera avec les fonctions à l'intérieur de la sphère « Muffin-tin ». On obtiendra :

$$a_{lm}^\alpha = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{\frac{1}{2}} u_l^\alpha(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|\vec{k} + \vec{G}| R_\alpha) y_{lm}(\vec{k} + \vec{G}) \quad \dots\dots\dots (2.3)$$

tel que : R_α est le rayon de la sphère α , l'origine est prise au centre de la sphère.

A partir de l'équation (2.3), les a_{lm}^α sont déterminés par les coefficients C_G des ondes planes et les paramètres de l'énergie E_l . Ces deux termes sont des coefficients variationnels dans la méthode APW. Les fonctions d'ondes qui sont représentées par l'indice G et qui possèdent les deux formes, une onde plane dans la région interstitielle et une fonction radiale dans la région sphérique, sont appelées les ondes planes augmentées (APW_s).

La méthode APW ainsi construite représente quelques difficultés de calcul, dont celles liées au problème de l'asymptote, car les coefficients a_{lm}^α donnés par l'équation (2.3) contiennent le terme $u_l^\alpha(R_\alpha)$ au dénominateur. Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie E_l pour lesquelles $u_l^\alpha(R_\alpha)$ s'annule à la limite de la sphère, causant ainsi un décomplement des ondes planes et des fonctions radiales. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes apparaissent près de l'asymptote.

Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Andersen [40]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\varphi(\vec{r})$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales u_{lm}^α et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $u_{lm}^{\alpha'}$, donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

2. 2 Ondes planes augmentées linéarisées

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : Linearized augmented plane wave), les fonctions de base à l'intérieur de la sphère « Muffin-tin » sont une combinaison linéaire des fonctions radiales $u_{lm}^\alpha(r)y_{lm}(\hat{r})$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{u}_{lm}^\alpha(r)y_{lm}(\hat{r})$. Les fonctions $u_{lm}^\alpha(r)y_{lm}(\hat{r})$ sont définies comme dans la méthode APW (2.2), mais l'énergie E_l est fixe et les fonctions $u_{lm}^\alpha(r)y_{lm}(\hat{r})$ doivent satisfaire la condition suivante

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v^\alpha(r)^2 - E_l \right\} r u_{lm}^\alpha(r) = r \dot{u}_{lm}^\alpha(r) \quad \dots\dots\dots (2.4)$$

Les fonctions de bases sont données par :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G c_G \exp[i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] & \left\{ \begin{array}{l} r > R_\alpha (r \in II) \\ r < R_\alpha (r \in I) \end{array} \right. \end{cases} \quad \dots\dots\dots (2.5)$$

$$\sum_{lm} [a_{lm}^\alpha u_{lm}^\alpha(r) + b_{lm}^\alpha \dot{u}_{lm}^\alpha(r)] y_{lm}(\hat{r})$$

Où b_{lm}^α sont les coefficients correspondant à la fonction u_l et sont de même nature que les coefficients a_{lm}^α . Dans la méthode LAPW on utilise les ondes planes dans la région interstitielle. Alors que dans la région des sphères « Muffin-tin » on utilise les ondes planes augmentées linéarisées.

En résumant quelques avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW, on note :

- Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes au point k sont obtenues avec une seule diagonalisation. Alors que dans la méthode APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- Le temps de calcul est réduit car les énergies des bandes à un point donné (k) sont obtenues avec une seule diagonalisation, ce qui n'est pas le cas de la méthode APW.
- La convergence est devenue plus rapide dans LAPW en comparaison avec la méthode APW.
- Le problème de l'asymptote dans LAPW est éliminé par l'introduction de la dérivée de la fonction par rapport à l'énergie qui garantit le bon décomplement des ondes planes avec les fonctions radiales, en comparaison avec la méthode APW.

2.3 La méthode LAPW+LO

Les états électroniques sont classés en trois catégories : les états de cœur, les états de semi-cœur et les états de valence. Les états de cœur sont complètement enfermés à l'intérieur de la sphère « Muffin-tin », ils sont caractérisés par le fait qu'ils ne participent pas directement dans la liaison chimique avec les autres atomes et ils sont traités comme étant dans un atome libre mais soumis à un potentiel extérieur due aux états de valence. Les états de valence sont situés à l'extérieur de la sphère « Muffin-tin » et participent à la liaison chimique. Les états semi-cœur sont des états intermédiaires entre les états de cœur et de valence, ils ont une énergie plus haute que celle des états de cœur avec un nombre quantique principal plus faible que celui des états de valence. On peut citer à titre d'exemple les états p du cuivre : une option est de traiter les états de faible énergie $3p$ comme des états de cœur en construisant une base incluant les états $4p$ dans la valence. Cependant, il existe, dans ce cas, une fraction de charge en dehors de la sphère atomique « Muffin-tin » dans la mesure où les états $3p$ sont d'énergie trop élevée pour être confinés dans cette sphère. Ce problème est rencontré notamment lorsque les faibles distances de liaison ne permettent pas d'agrandir suffisamment la sphère « Muffin-tin », en particulier lorsque le composé est étudié en fonction de la pression ou lorsque les atomes sont déplacés de leurs positions d'équilibre afin d'étudier les vibrations du réseau. Une autre possibilité serait d'envisager le traitement des états $3p$ et $4p$ dans la région de valence mais la base manquerait alors de flexibilité pour traiter une telle situation. Pour résoudre ce problème, Singh [42] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions c'est ce qu'on appelle le concept des orbitales locales (LOs).

2.4 La méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW concernait la dépendance de la base vis à-vis de l'énergie. Cette dépendance a été éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, de sorte que les méthodes APW et LAPW+LO sont toutes les deux caractérisées par une limitation importante. Sjöstedt, Nordström et Singh [43] ont récemment apporté une amélioration supplémentaire en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) mais qui ne requiert malgré tout qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à

utiliser une base APW standard mais en considérant maintenant $u_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Etant donné qu'il a été démontré précédemment qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

2.5 Wien2k

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-(L) APW+lo, implémentée dans le code Wien2k [44]. Le code Wien2k consiste en différents programmes indépendants (figure (2.2)) qui sont liés par C. Shell Script :

NN : C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du coeur avec ou sans orbitales locales.

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

KGEN : Il génère une maille k dans la zone de Brouillin.

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

Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité.

LAPW1 : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

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

LCORE : Calcul les états du coeur et les densités.

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

2.6 Structure du code Wien2k

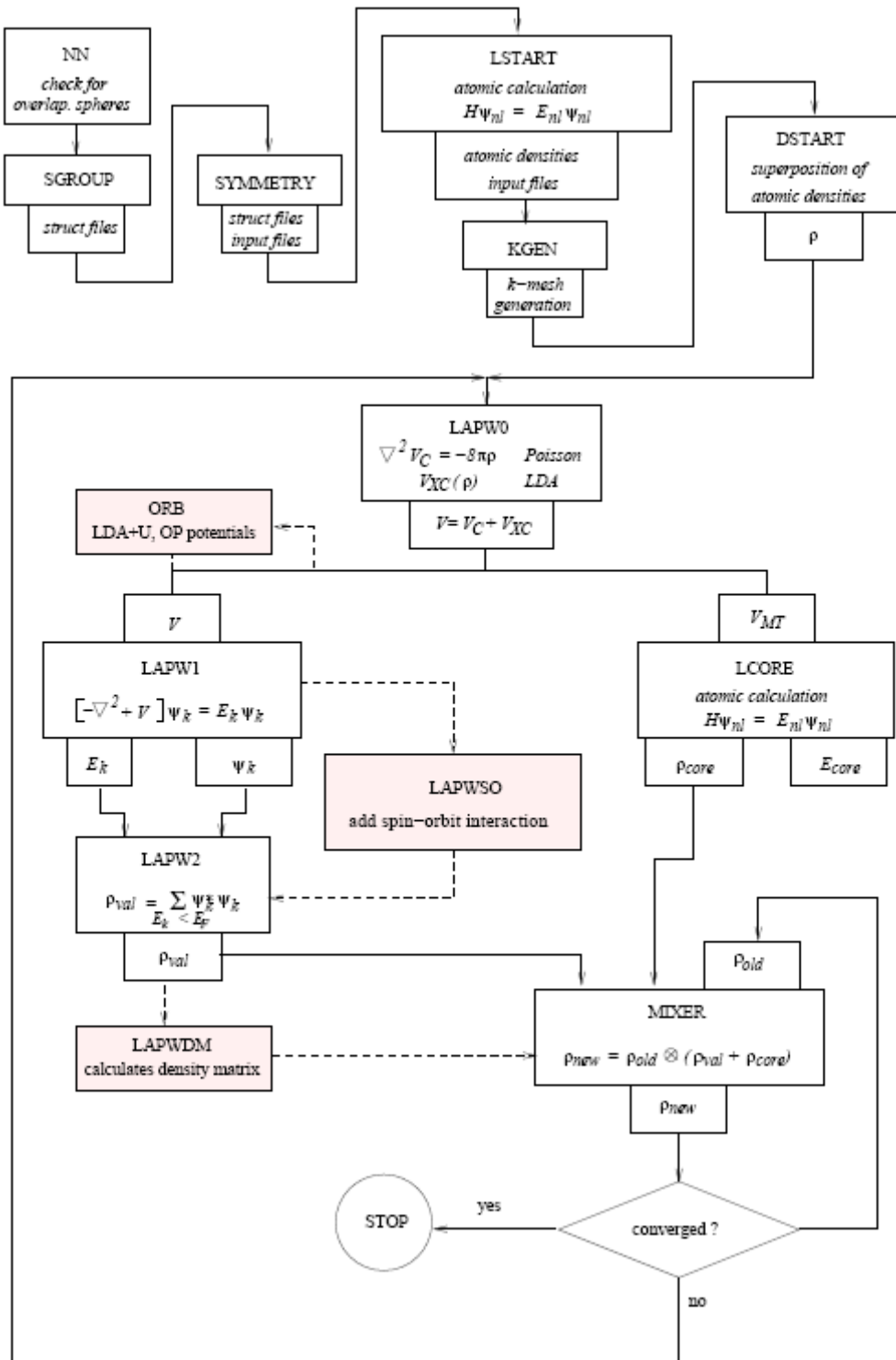


Figure 2.2 : Structure du code Wien2k.

Deuxième Partie

Résultats et Discussion

Chapitre 3

*Propriété structurales des composés CdAl_2O_4 ,
 CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4*

3.1 Les détails de calcul

Dans ce mémoire, les calculs ont été réalisés en utilisant le code Wien2k [44], qui est une implémentation de la méthode FP-(L) APW+lo dans le cadre de la DFT [1]. On a effectué des calculs semi - relativistes (l'effet de spin-orbit est négligé). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre des approximations suivantes :

- l'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) paramétrisée par Perdew et Wang [45].
- l'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) paramétrisée par Perdew, Burke et Ernzerhop [38].

Il est bien connu que la LDA et la GGA sous-estiment les gaps d'énergie. Ceci est principalement dû au fait qu'elles ont des formes simples qui ne sont pas suffisamment flexibles pour obtenir la forme exacte du potentiel d'échange et de corrélation. Engel et Vosko, en considérant ce déficit ont construit une nouvelle forme de la fonctionnelle de la GGA qui a été désignée pour donner un meilleur potentiel d'échange et de corrélation aux dépens de moins d'accord en ce qui concerne l'énergie d'échange. Cette approche, qui s'appelle GGA-EV [46], fournit un meilleur gap et quelques autres propriétés qui dépendent principalement de l'exactitude du potentiel d'échange et de corrélation. Par contre, dans cette méthode, les quantités qui dépendent d'une description exacte de l'énergie d'échange E_x telle que le volume d'équilibre et le module de compressibilité (Bulk modulus) sont en désaccord avec l'expérience.

Dans la méthode (FP-(L)APW+lo), la cellule unitaire est divisée en deux régions : (i) les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (Muffin-tin sphères) de rayon R_{MT} , (ii) la région interstielle (la région qui reste).

Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développées en combinaison harmoniques sphériques autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-tin avec un cutoff (rayon de coupure) $l_{\max}=10$, et en série de Fourier dans la région interstielle avec un cutoff (rayon de coupure) $R_{mt}^{\min} * K_{\max}$ (où $R_{mt}^{\min}$ est le plus petit rayon de la sphère MT, $K_{\max}$ est le cutoff du vecteur d'onde pour les ondes planes).

La première étape dans ce genre de calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul.

- les rayons de Muffin-tin (R_{mt}), donnés en unités atomiques (u.a). Les valeurs de $R_{mt}^{\min}$ que nous avons utilisées pour Cd, Al, Ga, In et O représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur deux critères :

1- assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-tin).

2- éviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).

- le paramètre de coupure $RK_{\max} = R_{mt}^{\min} * K_{\max}$, $R_{mt}^{\min}$ est le plus petit rayon de la sphère MT et $K_{\max}$ la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonction propres.

- $G_{\max}$ est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges.

- le nombre de points k considéré dans la zone irréductible de Brillouin.

Nous avons effectués des testes de convergence de l'énergie totale E_{tot} des composés CdX_2O_4 ($X = \text{Al, Ga et In}$) en fonction des paramètres de coupure $R_{mt}^{\min} * K_{\max}$ et en fonction du nombre de point k dans la zone réduite de Brillouin. L'ensemble des paramètres utilisés pour nos calculs effectués sur les composés CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 est rassemblé dans le Tableau 3.1.

Dans ce travail, nous avons choisi les états Cd ($4p^6 4d^{10} 5s^2$), Al ($3s^2 3p^1$), Ga ($3d^{10} 4s^2 4p^1$), In ($4p^2 4d^{10} 5s^2 5p^1$) et O ($2s^2 2p^4$) comme étant des états de valence.

Composé	R_{mt}	$R_{mt}^{\min} * K_{\max}$	Nombre de points k	$G_{\max}$	$l_{\max}$
CdX_2O_4 ($X = \text{Al, Ga, In}$)	Cd(2.4) Al(2.2) Ga(2.2) In(2.4) O(1.2)	LDA 6 GGA 5	16	14	10

Tableau 3.1: Notre choix des différents paramètres inclus dans le calcul pour les composés CdX_2O_4 ($X = \text{Al, Ga, In}$).

La densité d'état de ces composés est calculée par la méthode du tétraèdre [47, 48], qui nécessite un grand nombre de points dans la zone de Brillouin. Dans notre calcul on a utilisé 2500 k- points dans la première zone de Brillouin correspondant à 84 points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin.

Le processus des calculs itératifs se répète jusqu'à ce que la convergence de l'énergie totale du cristal sera stable à l'intérieur de 10^{-5} Ry qu'on a assuré en variant le nombre de k- points et le paramètre $R_{mt}^{\min} * K_{\max}$.

3.2 Test de convergence

Pour obtenir les bonnes valeurs de paramètre $R_{mt}^{\min} * K_{\max}$ et le nombre de points k assurant la convergence de l'énergie totale du système avec plus de précision, on fixe la valeur de $R_{mt}^{\min} * K_{\max}$ égale à 5 et on varie les valeurs du nombre de points k allant de 10 à 500, pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale et on trace la courbe (Figure3.1) de variation de l'énergie totale en fonction des valeurs du nombre de points k. Cette courbe nous montre que l'énergie totale converge dans les limites de 250 points dans la première zone de Brillouin correspondant à 16 points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin pour les trois matériaux CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 en utilisant les deux approximations la LDA et la GGA.

Après la détermination du nombre de points k, on fixe cette dernière à la valeur de 250 et on varie $R_{mt}^{\min} * K_{\max}$ de 2 à 6.5 à pas de 0.5, pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale et on trace la courbe (Figure3.2) de variation de l'énergie totale en fonction des valeurs de $R_{mt}^{\min} * K_{\max}$. Cette courbe nous montre que l'énergie totale converge dans les limites de 6 pour la LDA et de 5 pour la GGA pour les trois matériaux CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 . En examinant les courbes de variation de l'énergie totale en fonction des nombre de points k et des valeurs de $R_{mt}^{\min} * K_{\max}$ obtenues pour chaque composé par l'utilisation de la LDA, GGA, on remarque qu'elles sont très similaires en allure, c'est pour ceci on a juste tracé les courbes de CdAl_2O_4 en utilisant la LDA.

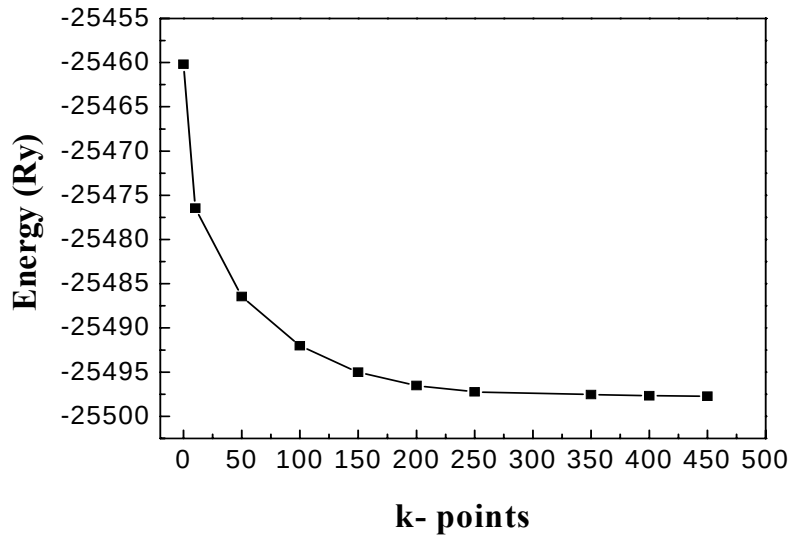


Figure 3.1: Convergence de l'énergie totale de CdAl_2O_4 en fonction du nombre de points k dans la zone réduite de Brillouin en utilisant la LDA.

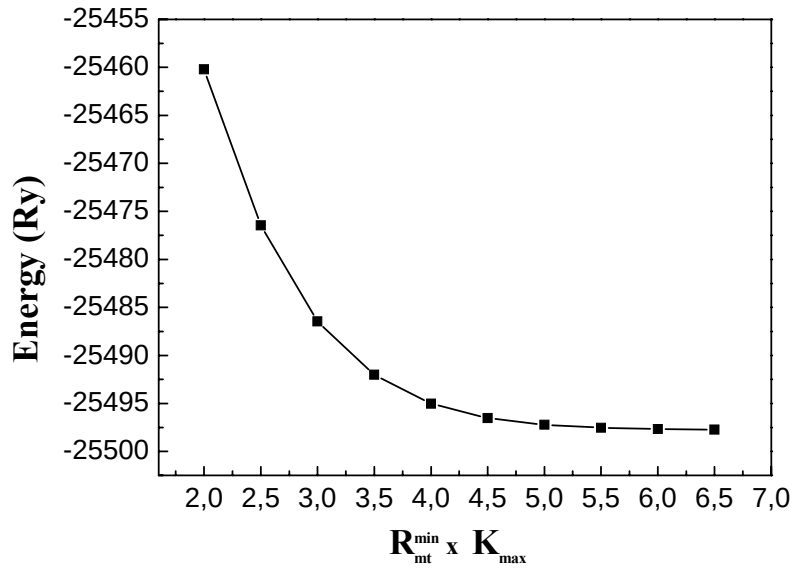


Figure 3.2 : Convergence de l'énergie totale de CdAl_2O_4 en fonction du paramètre de coupure $R_{\text{mt}}^{\text{min}} * K_{\text{max}}$ en utilisant la LDA.

3.3 Propriétés structurales des composés CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4

La première étape importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales d'un matériau à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, élastiques, optiques, ...).

Les spinelles CdX_2O_4 ($X = \text{Al}, \text{Ga}$ et In) cristallisent dans les conditions ambiantes dans la structure cubique à face centrée (cfc), avec un groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ (classé 227 dans le tableau international de la cristallographie) [9], chacune de leurs mailles conventionnelles contiennent 8 molécules de formule AB_2O_4 . Les ions d'oxygène sont situés aux positions (u, u, u), les ions A^{+2} (Cd^{+2}) aux $(1/8, 1/8, 1/8)$ et les ions B^{+3} (Al^{+3} , Ga^{+3} et In^{+3}) aux $(1/2, 1/2, 1/2)$ (Figure 3.3).

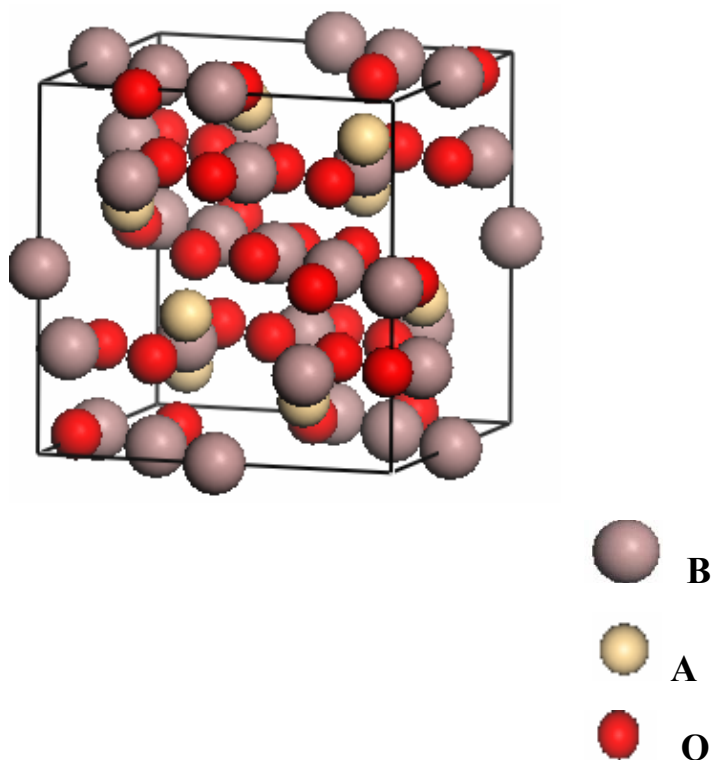


Figure 3.3 : La maille conventionnelle du spinelle AB_2O_4

La maille des spinelles normales CdX_2O_4 ($X = \text{Al, Ga et In}$) est caractérisée par le paramètre du réseau a et le paramètre interne u (spécifique de la position de l'ion d'oxygène). Dans la plupart des spinelles, u est compris entre 0.24 et 0.275 si l'origine de la cellule unitaire se situe au centre d'inversion.

Pour déterminer les propriétés structurales de l'équilibre statique tel que le paramètre du réseau a_0 , le paramètre interne u , le module de compressibilité B_0 (Bulk modulus) et sa dérivée par rapport à la pression B' , nous avons suivi les étapes suivantes. Pour déterminer le paramètre interne u de l'état d'équilibre statique, nous avons relaxé les atomes d'oxygène à l'intérieur de la cellule unitaire en donnant au paramètre du réseau la valeur expérimentale. La deuxième étape consiste à déterminer a_0 , B_0 , B' . Pour cela, on calcule l'énergie totale E_{tot} pour différentes valeurs du volume de la maille primitive, puis on ajuste les points $E_{\text{tot}}(V)$ calculés par une équation d'état. Dans le présent travail, nous avons utilisé l'équation d'état de Murnaghan's [49] donnée :

$$E_{\text{tot}}(V) = E_0(V) + \frac{B_0 V}{B'(B'-1)} \left[B \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] \dots\dots\dots (3.1)$$

Où V_0 est le volume d'équilibre statique de la maille primitive, E_0 l'énergie totale par maille primitive de l'état d'équilibre.

Le volume V_0 et l'énergie E_0 sont donnés par le minimum de la courbe $E_{\text{tot}}(V)$ et le module de compressibilité B_0 est déterminé par la courbure à V_0 . Les Figures 3.4, 3.5 et 3.6 représente l'ajustement des points $E_{\text{tot}}(V)$ à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan's (3.1) pour les composés CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 , respectivement. La ligne continue représente le meilleur ajustement des points $E_{\text{tot}}(V)$ avec l'équation d'état de Murnaghan.

L'ensemble des résultats des paramètres structuraux de l'état fondamental des composés CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 est rassemblé dans le Tableau 3.2

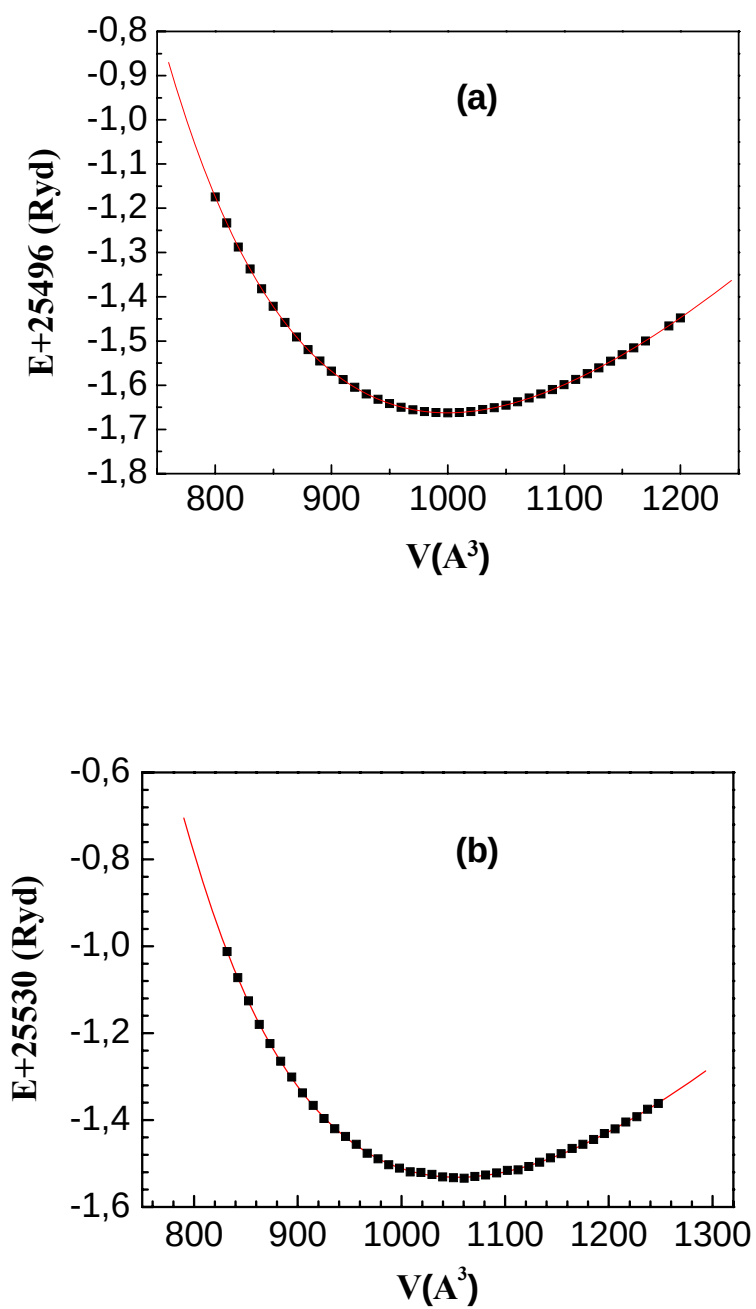


Figure 3.4 : Variation de l'énergie total en fonction du volume de la maille primitive obtenue par l'utilisation de : (a)- la LDA, (b)- la GGA pour CdAl_2O_4

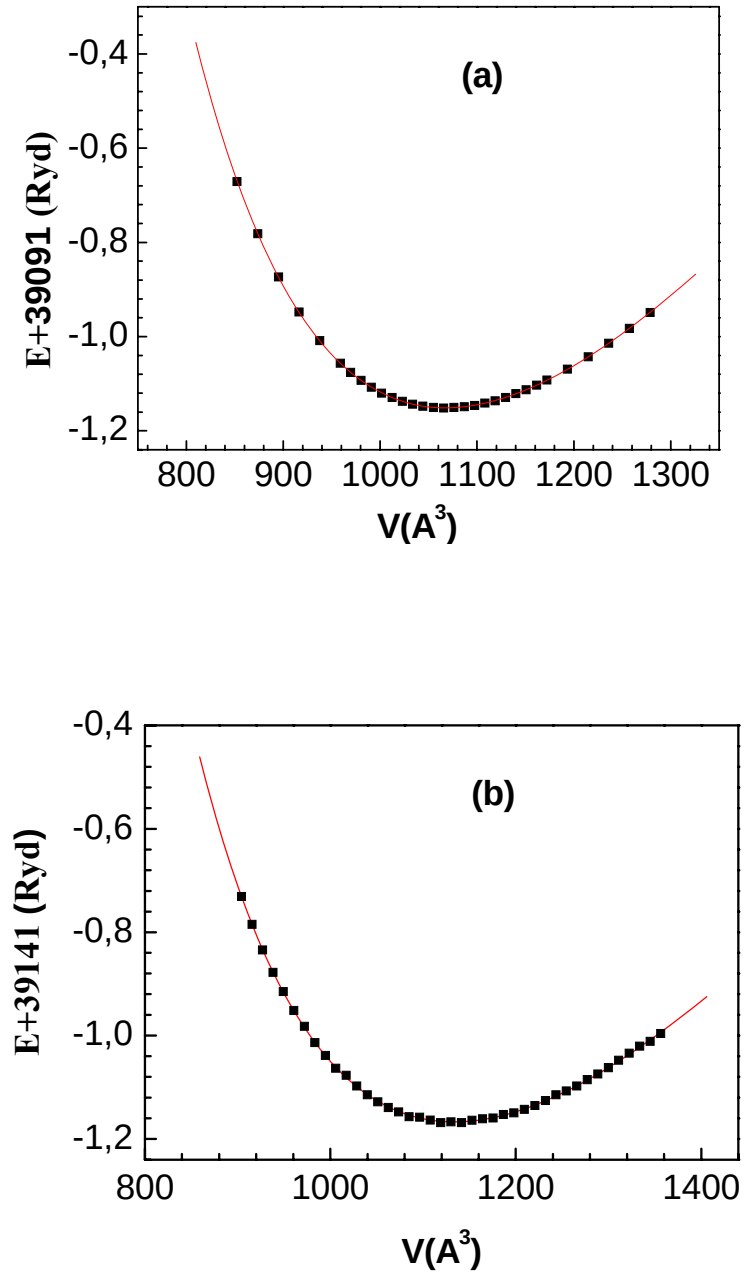


Figure 3.5 : Variation de l'énergie total en fonction du volume de la maille primitive obtenue par l'utilisation de : (a)- la LDA, (b)- la GGA pour CdGa_2O_4

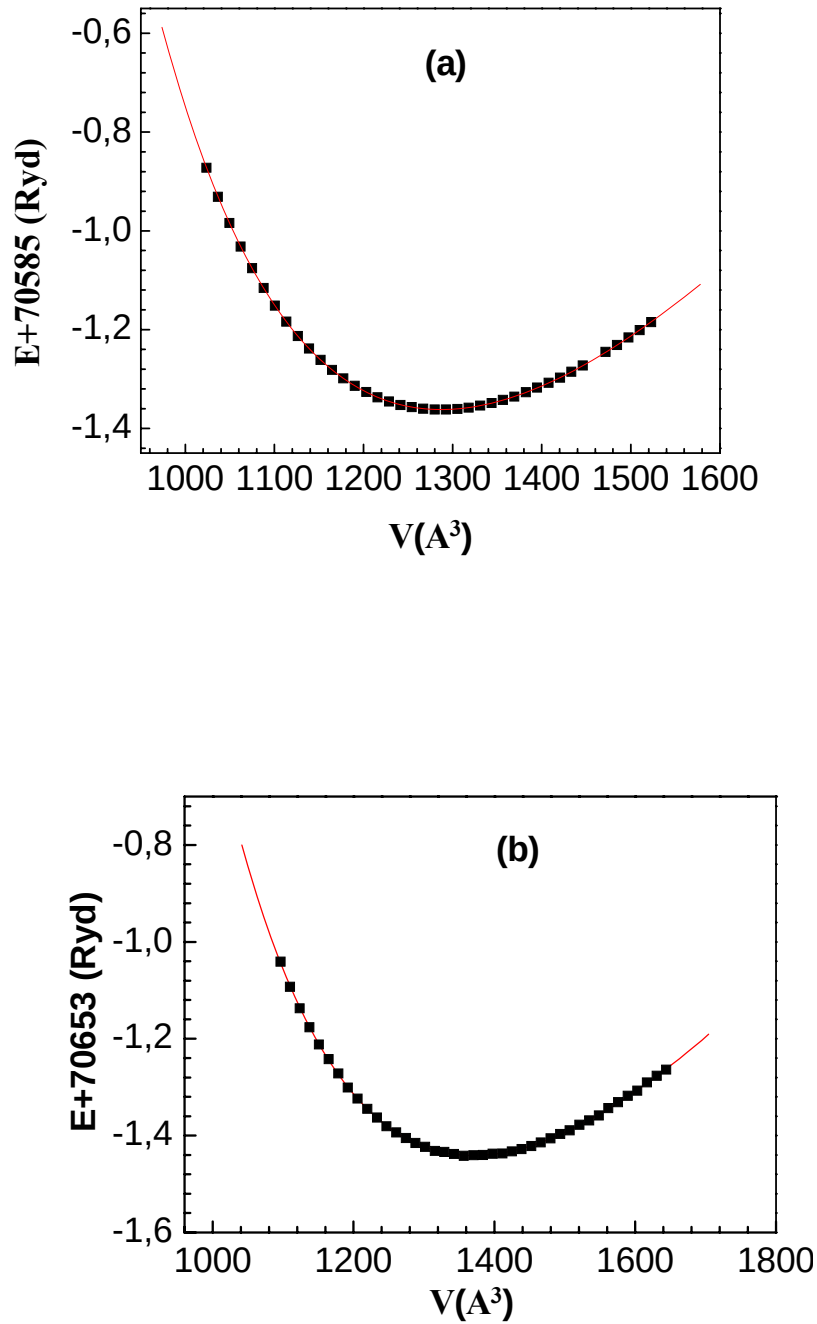


Figure 3.6 : Variation de l'énergie total en fonction du volume de la maille primitive obtenue par l'utilisation de : (a)- la LDA, (b)- la GGA pour CdIn_2O_4 .

	a (Å)	u	B_0 (GPa)	B'
CdAl_2O_4				
Nos calculs LDA	8.3993	0.2707	223.7419	5.0487
GGA	8.5479	0.2714	196.1679	5.1125
Exp [18]	8.355	-	-	-
PP-PW (GGA) [50]	8.3816	-	180	-
FP-LAPW (LDA) [13]	8.33	-	-	-
CdGa_2O_4				
Nos calculs LDA	8.5856	0.2681	202.0039	5.0243
GGA	8.7587	0.2682	166.6858	5.2809
Exp [16]	8.602	-	-	-
Exp [17]	8.5964	-	-	-
FP-LAPW (LDA) [13]	8.579	-	-	-
PP-PW (GGA) [50]	8.7327	-	158	-
CdIn_2O_4				
Nos calculs LDA	9.1373	0.2624	166.0977	4.8975
GGA	9.3304	0.2631	135.0556	4.8275
Exp [15]	9.1651	0.262-0.263	-	-
Exp [21]	9.1673	-	-	-
PP-PW (GGA) [50]	9.3631	-	126	-
FP-LAPW (LDA) [13]	9.130	-	-	-
Calcul [8]	-	0.262	-	-

Tableau 3.2: Les propriétés structurales de CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 ; paramètre du réseau d'équilibre a_0 , paramètre interne u , le module de compressibilité B_0 et sa dérivé B' .

Nos résultats sont comparés aux valeurs expérimentales disponibles de D.Ko et ces collaborateurs [15] qui ont mis en évidence par la méthode de DRX pour $\text{Cd}_{1-x}\text{In}_{2-2x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ un paramètre interne u égal à 0.2628 à la température de 1175°C et égal à 0.2625 à la température de 1000°C pour $x = 0$ et un paramètre de réseau a (Å) égal à 9.1651 à la température de 1175°C et égal à 9.1658 à la température de 1000°C pour $x = 0$, théoriquement, la valeur de u a été calculée par Kammler et ces collaborateurs [8] égale à 0.262, C.Otero Arean et ces collaborateurs [16] qui ont mis en évidence par la méthode de DRX pour $\text{Cd}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_2\text{O}_4$ un paramètre de réseau a (Å) égal à 8.602, Wen Jihua et ces collaborateurs [17] qui ont mis en évidence par la méthode de DRX pour $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$ un paramètre de réseau a (Å) égal à 8.5964 à $x = 0$ et C. Otero Arean et ces collaborateurs[18], ces derniers n'ont pas déterminé cette valeur à partir de l'expérience mais avec une extrapolation des courbes $\text{Cd}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ (les travaux de C. Otero Arean et ces collaborateurs [18]), $\text{Cd}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ (les travaux de J. S. Diez Vinuela et ces collaborateurs [19]) et $\text{Cd}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ (les travaux de C. Otero Arean et ces collaborateurs [20]) qui ont trouvé une valeur égale à 8.355 Å. On note également que le volume d'équilibre calculé pour CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 en utilisant la LDA est sous-estimé par rapport au volume expérimental avec une différence d'ordre 0.2 % et 0.3%, respectivement. Par contre pour CdAl_2O_4 est surestimé avec une différence d'ordre 0.5%. Alors qu'en utilisant la GGA ; ce même volume est surestimé avec une différence d'ordre 2.3%, 1.8% et 1.8% pour CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 , respectivement.

En Comparant nos résultats avec ceux que nous avons trouvé antérieurement [50], ou nous avons effectué un calcul Pseudopotentiel en utilisant pour le terme d'échange et de corrélation la GGA, on remarque que leur volume d'équilibre pour CdAl_2O_4 est à peu près moins de 1,9% de celui de nos calculs. Par contre, pour CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 nos résultats sont en accord avec leurs résultats avec une différence de 0,3% et 0,4%, respectivement.

Su Huai Wei et ces collaborateurs [13] ont effectué un calcul FP-LAPW, en utilisant pour le terme d'échange et de corrélation la LDA. On remarque que leurs volumes d'équilibre sont à peu près moins de 0,8% et 0,1% de ceux de nos calculs pour CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 , respectivement. Par contre, pour CdIn_2O_4 nos résultats sont en accord avec leurs résultats.

Contrairement au paramètre de réseau, la GGA sous-estime le module de compressibilité B_0 par rapport à celui de l'expérimental et la LDA surestime. Vu l'absence des mesures expérimentales de B_0 et B' , on va juste comparer nos résultats avec des valeurs théoriques de la référence [50], ou nous avons effectué un calcul Pseudopotentiel en utilisant pour le terme d'échange et de corrélation la GGA. On remarque que nos résultats se différencient légèrement

des résultats de la référence [50] avec un ordre de 8,2%, 5,2% et 6,7% pour CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 , respectivement.

D'après nos résultats, on remarque que les valeurs du module de compressibilité B_0 (Bulk modulus) diminuent en allant de CdAl_2O_4 à CdGa_2O_4 à CdIn_2O_4 ; on constate que CdIn_2O_4 est plus compressible que CdGa_2O_4 , ce dernier est plus compressible que CdAl_2O_4 . On peut noter que le paramètre du réseau a_0 augmente en allant de CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 à CdIn_2O_4 . Par contre, le paramètre interne u diminue en allant de CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 à CdIn_2O_4 . Le même comportement a été également observé dans d'autres spinelles [51], [52], [53] et [54]. Ceci est essentiellement dû à la différence de taille entre les cations trivalents In^{+3} , Ga^{+3} et Al^{+3} . Ceci était attendu car, étant donné que le cation divalent est le même pour les trois spinelles, u doit diminuer quand la taille du cation trivalent augmente.

3.4 La dépendance du paramètre de réseau de la pression

Afin de montrer comment se comporte le paramètre du réseau a_0 sous l'effet de la pression hydrostatique dans ces composés, nous avons calculé ce paramètre à des valeurs fixes de pression hydrostatique variant de 0 à 50 GPa à pas de 10 GPa. La dépendance de pression du paramètre de réseau a pour les deux approximations la LDA et la GGA est montrée sur les figures 3.7 (a), 3.7 (b), respectivement. On observe clairement une dépendance quadratique dans toutes les courbes de ces composés pour les pressions considérées. Les lignes continues représentent un ajustement des données pression – paramètre de réseau par un polynôme d'ordre 2 : $a(P) = a_0 + \alpha P + \beta P^2$. Les valeurs des coefficients de pression linéaires (α) et quadratiques (β) du paramètre de réseau de CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 à CdIn_2O_4 sont listées sur le Tableau 3.3.

	CdAl_2O_4		CdGa_2O_4		CdIn_2O_4	
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
$\alpha(10^{-5} \text{ Å/GPa})$	-1137	-1283	-1265	-1507	-1573	-1932
$\beta(10^{-5} \text{ Å/GPa})$	6.563	7.765	7.568	10.115	9.779	13.618

Tableau 3.3 : Les coefficients de pression linéaires et quadratiques des paramètres de réseau pour les composés CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 en utilisant la LDA et la GGA.

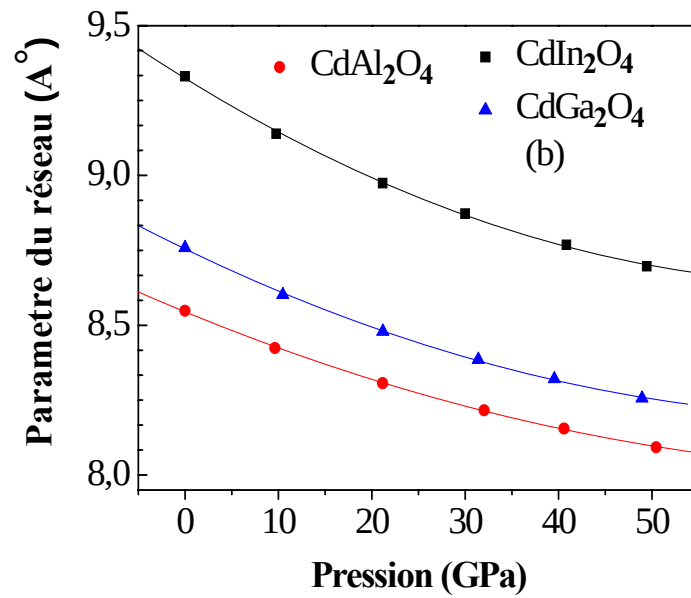
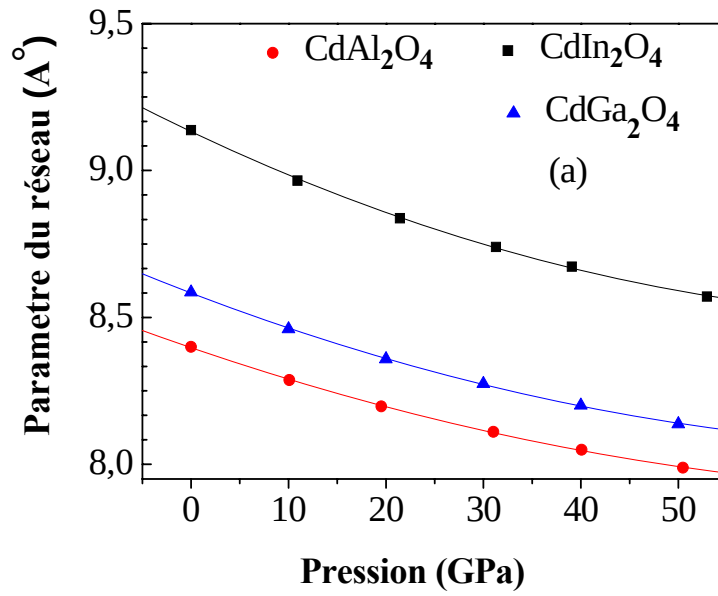


Figure 3.7 : Calcul de la dépendance de pression du paramètre de réseau pour CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 en utilisant : (a)- LDA, (b)- GGA

Chapitre 4

*Propriétés électroniques de CdAl_2O_4 ,
 CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4*

4.1 Bandes d'énergies

Nous avons calculé les bandes d'énergies des composés CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 le long des lignes de hautes symétries de la première zone de Brillouin.

La première zone de Brillouin de la structure spinelle a la forme d'un octaèdre tronqué. Cet espace réduit du réseau réciproque est caractérisé par des points de haute symétrie : W ($1/2, 1/4, 3/4$), L ($1/2, 1/2, 1/2$), Γ (0, 0,0), X ($1/2, 0, 1/2$) et K ($3/8, 3/8, 3/4$) ainsi que des lignes de haute symétrie reliant ces points (Figure 4.1).

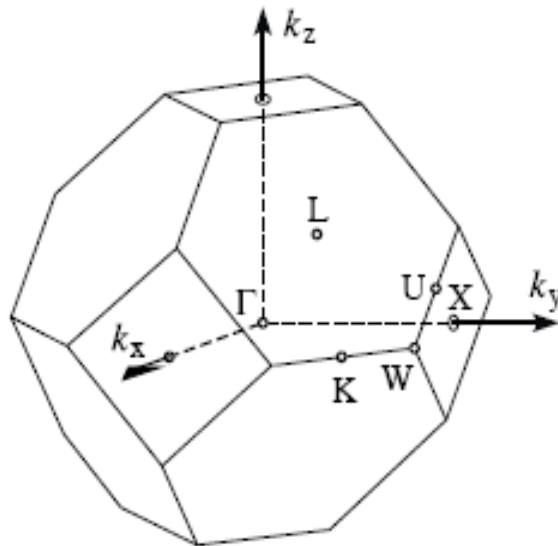


Figure 4.1 : Première zone de Brillouin d'un réseau cf c. Les points de haute symétrie sont indiqués.

Les structures de bandes obtenues pour chaque composé par l'utilisation de la LDA, la GGA et la GGA-EV, ont des allures très similaires avec seulement un léger déplacement de quelques bandes, c'est pour ceci que seulement les courbes obtenues en utilisant la GGA-EV sont montrées dans les figures 4.2 (a), 4.3 (a) et 4.4 (a) pour les composés CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 , respectivement.

On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Pour le composé CdAl_2O_4 , le maximum de la bande de valence (VBM : valence band maximum) et le minimum de la bande de conduction (CBM : conduction band minimum) se trouvent au point de symétrie Γ . Par conséquent, CdAl_2O_4 possède gap direct. Pour les composés CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 , le maximum de la bande de valence (VBM) est situé au point de symétrie K et au point L, respectivement. Le minimum de la bande de conduction (CBM) est situé au point Γ pour les deux composés. Par conséquent, CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 possèdent gap indirect.

Tous les résultats des importants gaps d'énergies direct et indirect et de la largeur de la plus haute bande de valence (UVBW : upper valence band width) obtenus à $P=0$ GPa, en utilisant les valeurs optimisées des paramètres de réseau obtenues par les trois approximations la LDA, la GGA et la GGA-EV pour CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 sont rassemblés dans le Tableau 4.1.

La valeur de la largeur de la plus haute bande de valence (UVBW) diminue en allant de CdAl_2O_4 à CdGa_2O_4 à CdIn_2O_4 , indiquant que les fonctions d'ondes sont plus localisées dans CdIn_2O_4 que dans CdAl_2O_4 . Tout ça signifie que CdIn_2O_4 est plus ionique que CdGa_2O_4 et CdAl_2O_4 . Un autre caractère évident est que le gap d'énergie de CdAl_2O_4 est plus grand que celui de CdGa_2O_4 et celui de CdIn_2O_4 , ce qui signifie que l'interaction entre Al et O est plus covalente que celle entre Ga et O et cette dernière est plus covalente que celle entre In et O.

Composé		W-W	L-L	Γ - Γ	X-X	K-K	Γ -K	Γ -L	UVBW
CdAl_2O_4									
Nos calculs	LDA	6.052	5.040	2.672	5.758	5.558	5.333	4.780	6.863
	GGA	5.843	4.900	2.488	5.553	5.411	5.241	4.713	6.619
	GGA-EV	6.458	5.540	3.328	6.201	6.061	5.892	5.375	6.673
CdGa_2O_4									
Nos calculs	LDA	5.723	4.640	1.867	5.347	5.326	1.791	1.873	6.640
	GGA	5.599	4.386	1.628	5.156	5.215	1.553	1.626	6.430
	GGA-EV	6.218	5.045	2.392	5.713	5.836	2.330	2.404	6.593
Exp [23]							3.07		
CdIn_2O_4									
Nos calculs	LDA	5.020	3.723	1.049	4.592	4.712	1.016	1.001	6.371
	GGA	4.880	3.542	0.898	4.396	4.559	0.886	0.866	6.254
	GGA-EV	5.420	4.158	1.662	4.923	5.091	1.642	1.626	6.380
Exp [24]								2.23-3.28	
Exp [55]								2.67-3.24	
PAW (LDA) [22]								1.11-1.52	

Tableau 4.1 : Valeurs des importants gaps (en eV) et de la largeur de plus haute bande de valence (UVBW) (en eV) pour CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 en utilisant la valeur optimisée du paramètre de réseau.

Nos résultats sont comparés avec les données expérimentales et les résultats d'autres travaux théoriques disponibles en littérature. Les caractéristiques principales qu'on peut remarquer à partir de ces résultats :

1. Nos résultats obtenus en utilisant la LDA et la GGA sont en accord avec les résultats des autres calculs utilisant la même approximation [22]. Ces valeurs de gap sont sous-estimées par rapport aux données expérimentales. Ceci est normal puisque la LDA et la GGA sous-estiment le gap d'énergie [56, 57].
2. La valeur du gap fondamental calculée en utilisant la GGA-EV est plus proche de l'expérience par comparaison avec celle obtenue par l'utilisation de la LDA et la GGA. La GGA-EV apporte une amélioration considérable aux résultats du GGA concernant la valeur du gap, mais elle ne trouve pas exactement le résultat de l'expérience.

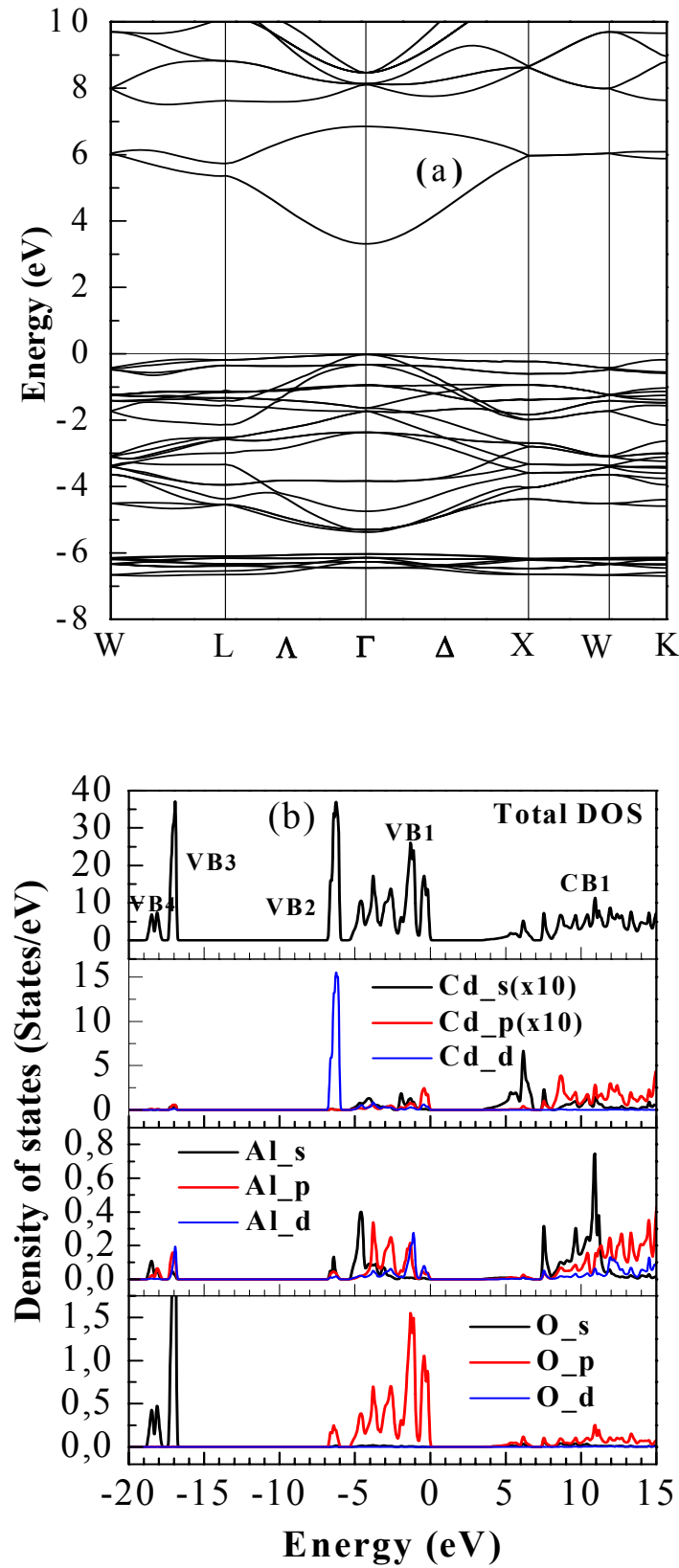


Figure 4.2 : (a) Structure de bandes, (b) densité d'états totale et partielle de CdAl_2O_4 en utilisant la GGA - EV. .

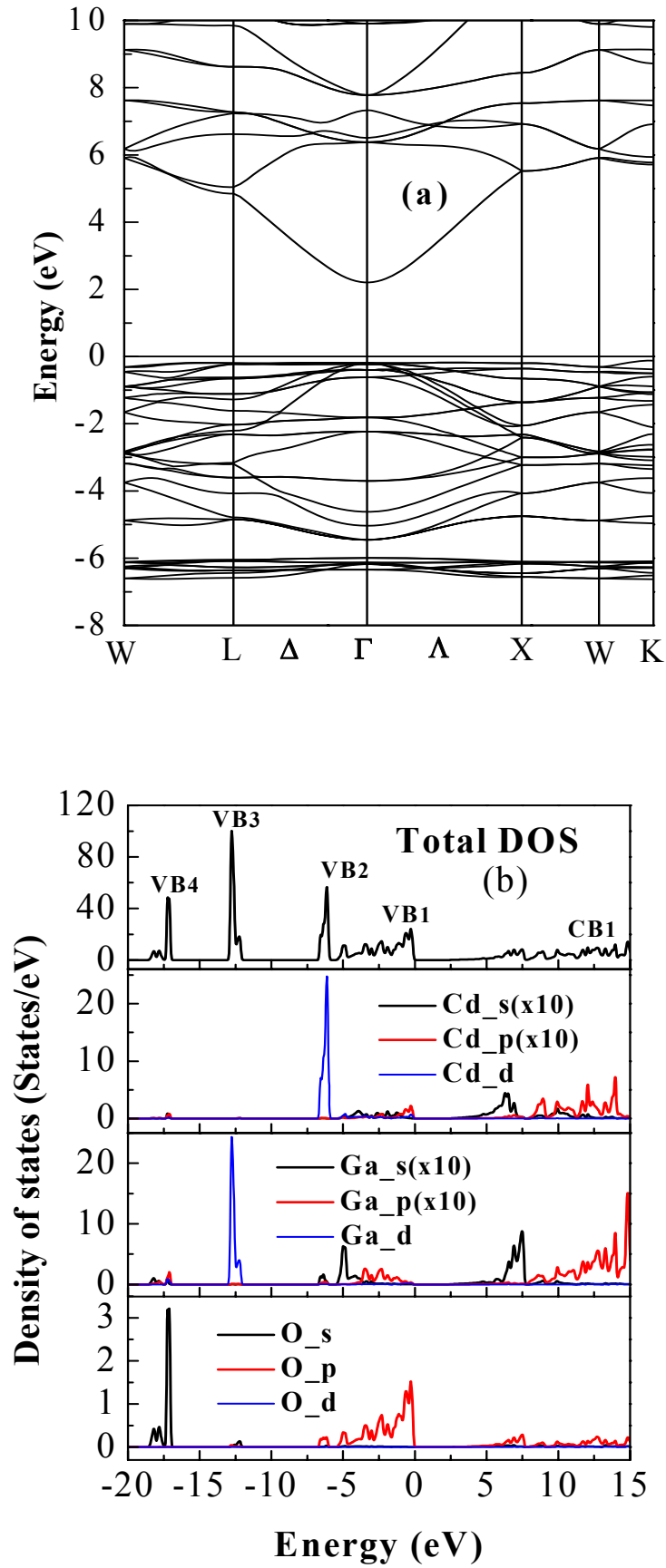


Figure 4.3 : (a) Structure de bandes, (b) densité d'états totale et partielle de CdGa_2O_4 en utilisant la GGA - EV. .

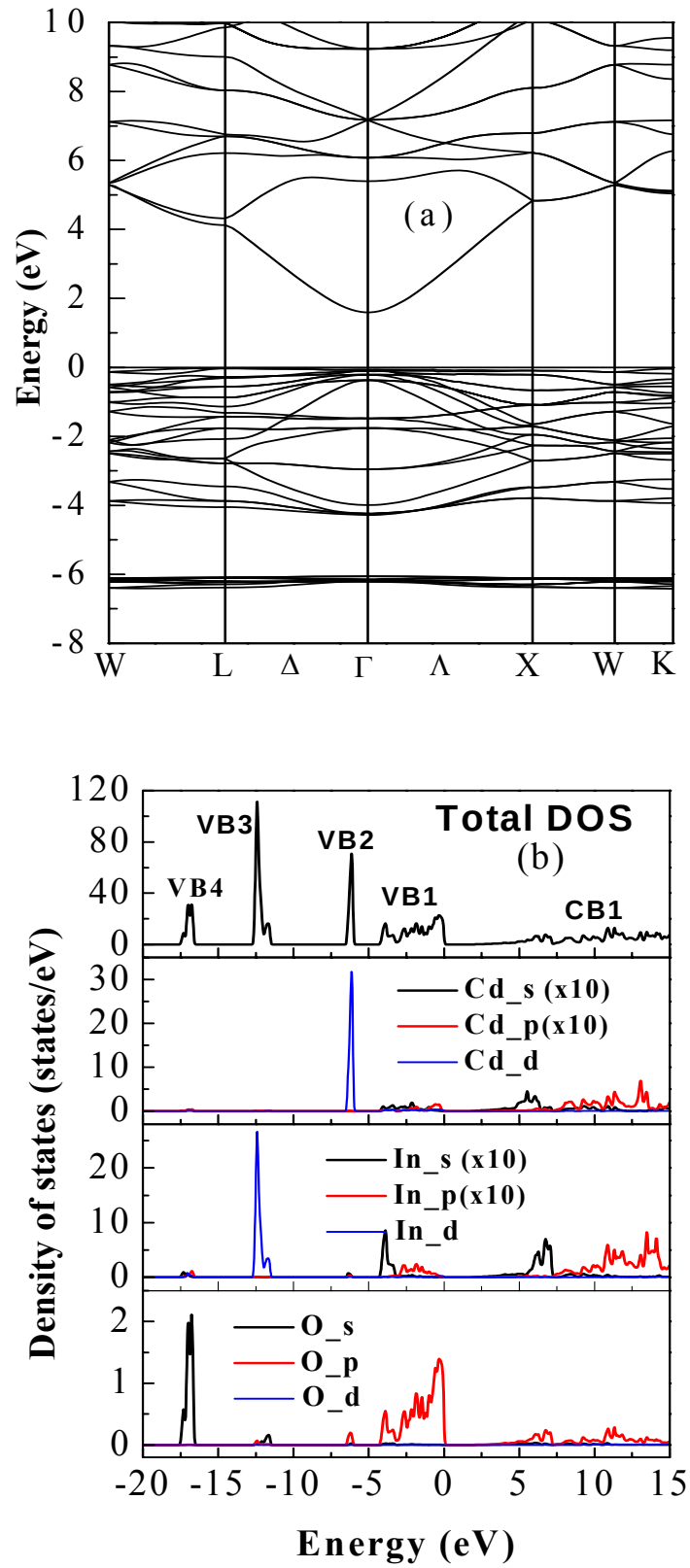


Figure 4.4 : (a) Structure de bandes, (b) densité d'états totale et partielle de CdIn_2O_4 en utilisant la GGA - EV.

Nous avons refait les calculs des gaps en utilisant la valeur expérimentale du paramètre de réseau au lieu de sa valeur optimisée. Les valeurs des gaps obtenues en utilisant ces paramètres sont regroupées dans le Tableau 4.2. D'après ces résultats, on remarque qu'il y a une amélioration des valeurs des gaps obtenues par les deux approximations GGA et GGA-EV pour les trois composés.

Composé		W-W	L-L	Γ - Γ	X-X	K-K	Γ -K	Γ -L	UVBW
CdAl_2O_4									
Nos calculs	LDA	6.139	5.115	2.753	5.841	5.634	5.403	4.847	6.933
	GGA	6.229	5.204	2.850	5.934	5.727	5.568	5.012	6.859
	GGA-EV	6.908	5.902	3.735	6.647	6.441	6.283	5.736	6.855
CdGa_2O_4									
Nos calculs	LDA	5.705	4.606	1.833	5.320	5.308	1.760	1.841	6.622
	GGA	5.874	4.759	1.976	5.472	5.470	1.899	1.984	6.624
	GGA-EV	6.639	5.500	2.766	6.112	6.216	2.736	2.837	6.653
CdIn_2O_4									
Nos calculs	LDA	5.028	3.675	1.007	4.555	4.698	0.974	0.958	6.355
	GGA	5.148	3.840	1.174	4.725	4.848	1.127	1.104	6.254
	GGA-EV	5.898	4.604	2.133	5.429	5.571	2.020	2.032	6.391

Tableau 4.2 : Valeurs des importants gaps (en eV) et de la largeur de plus haute bande de valence (UVBW) (en eV) pour CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 en utilisant les valeurs expérimentales du paramètre de réseau .

4.2 Densité d'états électroniques de CdX_2O_4 ($X = \text{Al, Ga, In}$)

Pour déterminer la nature de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales et partielles de CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 .

Pour les mêmes raisons que celles des structures de bandes, les figures 4.2 (b), 4.3 (b) et 4.4 (b), illustrent seulement les densités des états totales et partielles obtenues par la GGA-EV pour les trois composés. A partir des densités partielles, nous pouvons identifier le caractère angulaire des différentes structures.

D'après les figures 4.2 (b), 4.3 (b) et 4.4 (b), nous pouvons distinguer, à partir du sommet de la bande de valence, quatre régions séparées entre elles par des gaps que nous appelons : VB1, VB2, VB3 et VB4. La région de valence VB4, la plus basse en énergie, a une largeur de 1.22 eV, 1.71 eV et 1.41 eV pour CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 , respectivement. Cette structure est centrée à -18.12 eV, -17.23 eV et -16.97 eV pour CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 , respectivement. En analysant les DOS partielles, on note que cette structure est dominée par les états O-s pour les trois composés avec une faible contribution des états Al-s et Al-p pour CdAl_2O_4 . La région suivante VB3 est séparée de VB4 par un gap de 0.24 eV, 3.84 eV et 3.70 eV pour CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 , respectivement. Ces structures sont centrées à -16.93 eV, -12.77 eV et -12.38 eV pour CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 , respectivement. Elles sont dominées par les états Ga-d et In-d pour CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 , par contre pour CdAl_2O_4 les états O-s sont dominants avec une faible contribution des états Al-p et Al-d.

La région VB2, est séparée de la précédente par un gap de 9.85 eV, 5.2 eV et 4.84 eV pour CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 , respectivement.

Cette bande est centrée à -6.26 eV, -6.13 eV et -6.15 eV pour CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 , respectivement, elles sont dominées par les états de Cd-d, avec une faible contribution des états de Al-s, O-p et Al-p pour CdAl_2O_4 .

La dernière structure VB1, la plus large, est située entre -5.45 eV et le niveau de fermi pour CdAl_2O_4 , -5.55 eV et le niveau de fermi pour CdGa_2O_4 , -4.38 eV et le niveau de fermi pour CdIn_2O_4 .

Les densités partielles d'états de ces composés montrent que la contribution des états O-p est dominante au voisinage du niveau de fermi avec une faible contribution des états Al-d et Al-p pour CdAl_2O_4 .

La plus basse région de conduction (CB1) située au-dessus du niveau de fermi est formée principalement des états Al-s, Al-p, Al-d avec une faible contribution des états Cd-s, Cd-p et O-p dans le composé CdAl_2O_4 . Dans CdGa_2O_4 , cette bande résulte de l'orbitale Ga-p avec

une faible de contribution de $\text{Ga}_{_s}$. Dans CdIn_2O_4 , cette bande résulte de l'orbitale $\text{In}_{_p}$ avec une faible de contribution de $\text{In}_{_s}$.

4.3 L'effet de la pression hydrostatique sur les gaps d'énergies

L'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés électroniques est relié aux changements des distances interatomiques. Ces changements conduisent à un changement dans les distributions de charge des liaisons, et par conséquent agissent sur tous les paramètres importants tel que les gaps d'énergie direct, indirect et UVBW.

Afin de montrer comment se comportent les gaps d'énergies directs, indirects et UVBW sous pression dans ces composés, nous avons les calculés à des valeurs fixes de pression hydrostatique variant de 0 GPa à 50 GPa à pas de 10 GPa. La dépendance de pression des importants gaps d'énergies est montrée dans les figures 4.5, 4.6, 4.7 pour CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 , respectivement. La dépendance de pression de UVBW est montrée dans la figure 4.8 pour les trois composées. Nous avons trouvé une variation quadratique des gaps d'énergies et de UVBW en fonction de la pression sous la forme suivante :

$$E_g(P) = E_g(0) + \alpha P + \beta P^2.$$

$E_g(P)$, $E_g(0)$ représentent les gaps d'énergies à une pression P et à $P = 0$ GPa, respectivement, α est le coefficient de pression linéaire et β est le coefficient de pression quadratique.

Les valeurs des coefficients linéaires et quadratiques des pressions pour les gaps d'énergies direct, indirect (W-W, L-L, Γ - Γ , X-X, K-K, Γ -K, Γ -L) et UVBW sont rassemblées dans le Tableau 4.3. On observe clairement une dépendance quadratique dans toutes les courbes de ces composés pour les pressions considérées. D'après les figures 4.5, 4.6, 4.7, 4.8 tous les gaps directs, indirects et UVBW augmentent avec l'augmentation de la pression dans les trois composés. Les valeurs de UVBW augmentent avec l'augmentation de la pression allant de 0 GPa à 50 GPa suggérant de ce fait une diminution du caractère d'ionicté de ces spinelles sous la pression hydrostatique.

Composé	W-W	L-L	Γ - Γ	X-X	K-K	Γ -K	Γ -L	UVBW
CdAl_2O_4								
α	2.57	2.15	2.08	2.64	2.34	1.91	1.69	1.93
β	-2.26	-1.85	-1.76	-2.55	-2.37	-1.47	-1.25	-0.86
CdGa_2O_4								
α	2.96	3.42	3.21	3.24	2.76	2.97	2.93	1.33
β	-3.27	-4.74	-2.76	-3.45	-3.02	-2.92	-1.91	-0.35
CdIn_2O_4								
α	3.73	3.00	3.04	3.91	3.78	2.55	3.00	1.15
β	-5.59	-3.82	-3.97	-5.03	-5.93	-1.67	-3.82	-0.38

Tableau 4.3 : Les coefficients de pression linéaires α (en unité 10^{-2} eV GPa $^{-1}$) et quadratiques β (en unité 10^{-4} eV GPa $^{-2}$) des importants gaps direct, gaps indirect et UVBW en utilisant GGA-EV pour CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 .

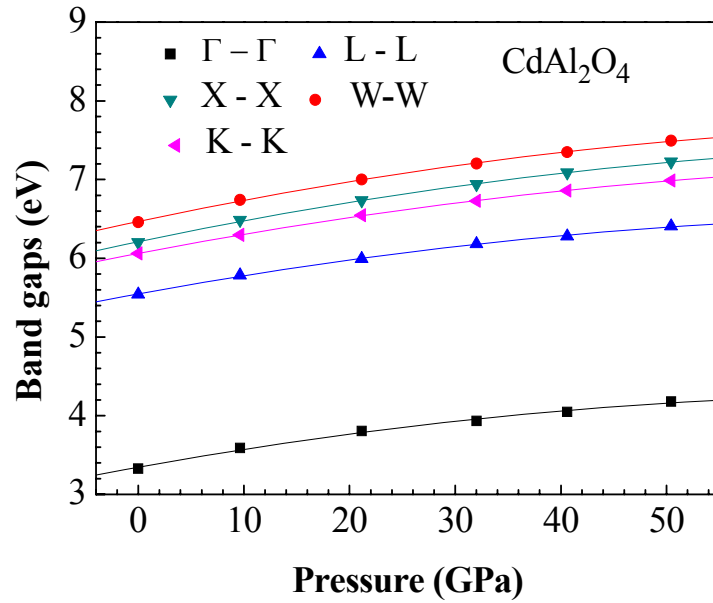


Figure 4.5 : Variation des gaps ($\Gamma - \Gamma$, $X - X$, $K - K$, $L - L$, $W - W$) en fonction de la pression hydrostatique de CdAl_2O_4 en utilisant la GGA-EV.

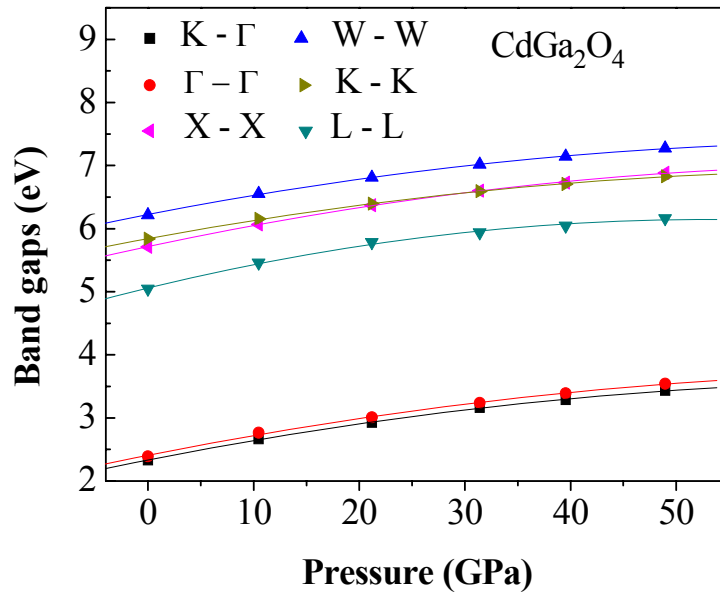


Figure 4.6: Variation des gaps ($\Gamma - \Gamma$, $X - X$, $K - K$, $L - L$, $W - W$, $\Gamma - K$, $\Gamma - L$) en fonction de la pression hydrostatique de CdGa_2O_4 en utilisant la GGA-EV.

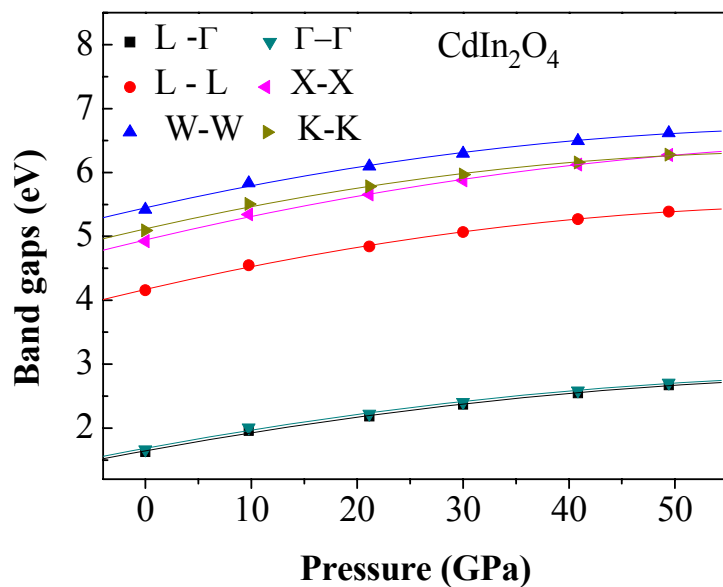


Figure 4.7 : Variation des gaps (Γ - Γ , X-X ,K-K ,L-L ,W-W, Γ -K, Γ -L) en fonction de la pression hydrostatique de CdIn_2O_4 en utilisant la GGA-EV.

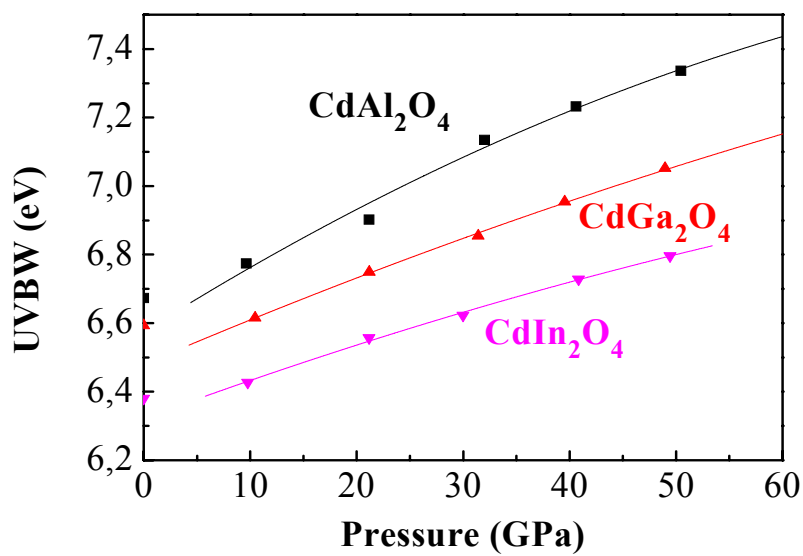


Figure 4.8 : Variation de UVBW en fonction de la pression hydrostatique pour les trois composés en utilisant la GGA-EV.

Chapitre 5

*Propriétés élastiques du CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et
 CdIn_2O_4*

Les propriétés élastiques des solides sont de près liées à plusieurs propriétés fondamentales de l'état solide, telle que l'équation d'état (EOS), la chaleur spécifique, dilatation thermique, la température de Debye, point de fusion et ainsi de suite. A partir des constantes élastiques, on peut obtenir des informations sur les caractéristiques des liaisons entre les plans atomiques adjacents, et sur le caractère anisotrope de la liaison et de la stabilité structurale.

5.1 Contraintes mécaniques

5.1.1 Définition

Si un solide se trouve sous l'action des forces extérieures, en chacun de ses points, apparaîtront des contraintes mécaniques. Ce sont des forces par (unité de surface), qui s'exercent à la surface d'un élément du solide et qui sont créées par le milieu qui l'entoure.

Voir la figure (5.1.a)

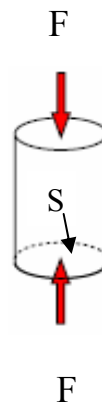


Figure 5.1.a : Traction axiale d'une tige isotrope à l'équilibre statique.

$$\sigma = \frac{F}{S} \dots\dots\dots (5-1)$$

Tel que : σ est la contrainte.

F est la force.

S est la surface.

Considérons, à l'intérieur du corps, un cube unité dont les arêtes sont parallèles aux axes ox_1, ox_2, ox_3 . Sur chaque face du cube, la partie extérieure au cube exerce une force, celle-ci peut être décomposée en trois composantes (figure 5.1.b). σ_{ij} ($i, j=1, 2$ et 3) est la composante de la contrainte subie dans la direction (i) par la face perpendiculaire à l'axe (j). σ_{ii} sont des contraintes normales (traction ou compression). σ_{ij} ($i \neq j$) sont les contraintes tangentielles (ou cisaillement).

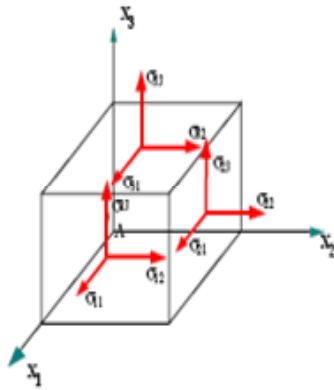


Figure 5.1.b : Force exercées sur les faces d'un cube de volume unité, dans un corps soumis à des contraintes homogènes.

Au point A, l'état de contrainte est caractérisé par 9 grandeurs. σ_{ij} qui sont les composantes du tenseur des contraintes.

$$[\sigma] = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \dots\dots\dots (5-2)$$

A l'équilibre et pour une contrainte homogène, les forces appliquées aux faces opposées sont égales : $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ (tenseur symétrique) (5-3)

Donc, le nombre de composantes indépendantes de la contrainte est réduit de 9 à 6

$$[\sigma] = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \dots\dots\dots (5-4)$$

5.1.2 État de contraintes particulières

Nous allons envisager divers cas particuliers correspondant à des états de contraintes remarquables.

a) Etat de Contrainte uniaxiale σ voir figure (5.1.a)

$$[\sigma] = \begin{pmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} \sigma > 0 (\text{traction}) \\ \sigma < 0 (\text{compression}) \end{array} \dots\dots\dots (5-5)$$

C'est l'état de contrainte le plus facile à réaliser expérimentalement : il suffit d'exercer une force longitudinale sur un barreau (essai de traction ou de compression).

b) Etat de Contrainte biaxiale :

$$[\sigma] = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \dots\dots\dots (5-6)$$

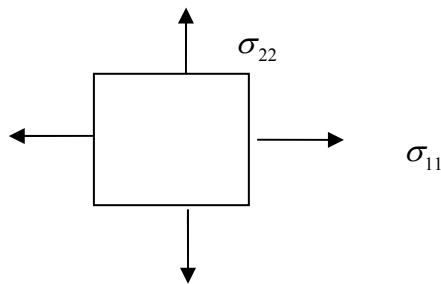


Figure 5.1.c : Cas d'une plaque mince dont les arêtes sont soumises à des forces.

c) Etat de Contrainte cisaillement simple :

$$[\sigma] = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{12} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \tau & 0 \\ \tau & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \dots\dots\dots (5-7)$$

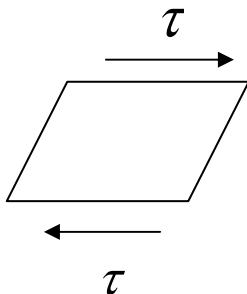


Figure 5.1.d : Cas de cisaillement simple dans deux directions orthogonales.

d) Etat de tension ou compression hydrostatique

$$[\sigma] = \begin{pmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & \sigma \end{pmatrix} \begin{cases} \text{si } \sigma > 0 \Rightarrow \text{tension (traction)} \\ \text{si } \sigma < 0 \Rightarrow \text{compression} \end{cases} \dots\dots\dots (5-8)$$

C'est l'état de contrainte qui existe dans les fluides à l'équilibre d'où la terminologie <<hydrostatique>>.



Figure 5.1.e : Contraintes selon toutes les directions. a – compression, b – tension.

5.2 Déformation

5. 2. 1 Définition : La déformation est une modification du volume, ou de la forme d'un solide sous l'action des forces extérieures sans que sa masse change. On distingue deux formes de déformation :

a) Déformation élastique : Déformation réversible du matériau. Quand les forces sont appliquées sur l'objet, celui-ci change de forme, mais retrouve sa forme initiale quand les forces extérieures sont retirées (Ex : caoutchouc).

b) Déformation plastique : Déformation irréversible du matériau. Quand les forces appliquées sur l'objet dépassent une certaine limite, celui-ci change de forme, mais ne retrouve pas sa forme initiale quand les forces extérieures sont retirées (Ex : pâte à modeler).

5. 2. 2 Déformation à une dimension

La déformation du segment PQ (figure 5.2.a) est définie par :

$$\frac{\text{Augmentation de longueur}}{\text{Longueur initiale}} = \frac{P'Q' - PQ}{PQ} = \frac{\Delta x + \Delta u - \Delta x}{\Delta x} = \frac{\Delta u}{\Delta x} \dots\dots\dots (5-9)$$

La déformation au point P est : $e_x = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta u}{\Delta x} \right) = \frac{\partial u}{\partial x} \dots\dots\dots (5-10)$

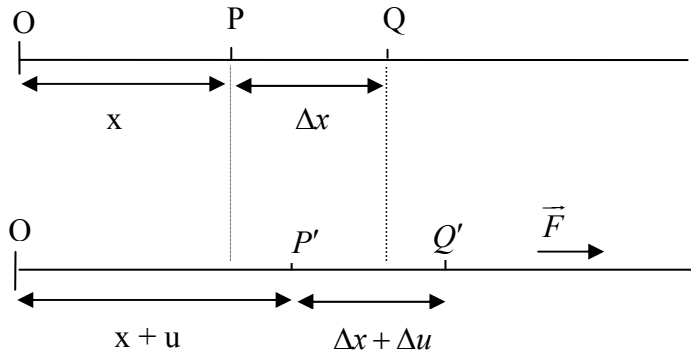


Figure 5.2.a : Déformation unidimensionnelle.

5.2.3 Déformation tridimensionnelle

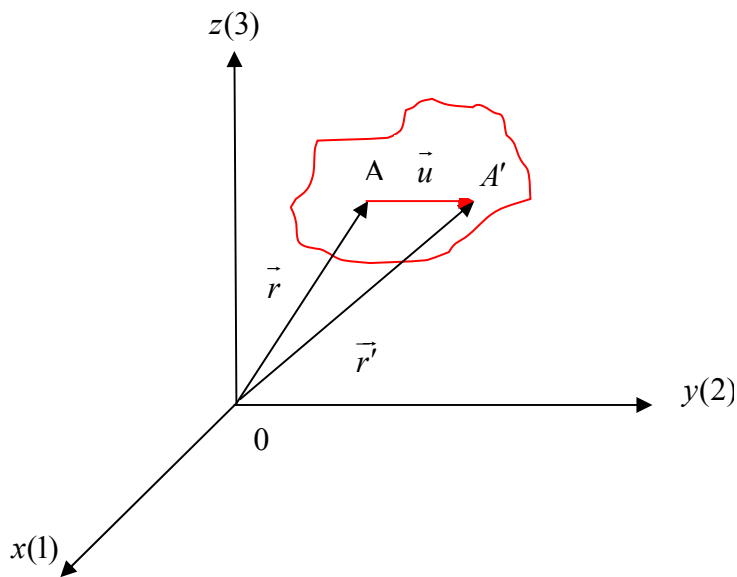


Figure 5.2.b : Déformation tridimensionnelle.

Après déformation, le pt $A(x, y, z)$ se déplace à $A'(x', y', z')$.

$$\overrightarrow{AA'} = \overrightarrow{AO} + \overrightarrow{OA'} = \overrightarrow{OA'} - \overrightarrow{AO} = \vec{r}' - \vec{r} = \vec{u}(u, v, w) \dots\dots\dots (5-11)$$

Tel que :

$$\begin{cases} x' = x + u \\ y' = y + v \\ z' = z + w \end{cases} \dots\dots\dots (5-12)$$

Déformation sur l'axe x est : $\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta u}{\Delta x} \right) = \frac{\partial u}{\partial x}$ (5-13)

Déformation sur l'axe y est : $\lim_{\Delta y \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta v}{\Delta y} \right) = \frac{\partial v}{\partial y}$ (5-14)

Déformation sur l'axe z est : $\lim_{\Delta z \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta w}{\Delta z} \right) = \frac{\partial w}{\partial z}$ (5-15)

On indique par : $\begin{cases} u \rightarrow 1 \\ v \rightarrow 2 \\ w \rightarrow 3 \end{cases}$

Comme $u(x, y, z)$, $v(x, y, z)$, $w(x, y, z)$, on peut écrire :

$$\Delta u = \frac{\partial u}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial u}{\partial y} \Delta y + \frac{\partial u}{\partial z} \Delta z = e_{11} \Delta x + e_{12} \Delta y + e_{13} \Delta z \quad \dots\dots\dots (5-16)$$

$$\Delta v = \frac{\partial v}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial v}{\partial y} \Delta y + \frac{\partial v}{\partial z} \Delta z = e_{21} \Delta x + e_{22} \Delta y + e_{23} \Delta z \quad \dots\dots\dots (5-17)$$

$$\Delta w = \frac{\partial w}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial w}{\partial y} \Delta y + \frac{\partial w}{\partial z} \Delta z = e_{31} \Delta x + e_{32} \Delta y + e_{33} \Delta z \quad \dots\dots\dots (5-18)$$

$$e_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \quad (i, j=1, 2 \text{ et } 3) \dots\dots\dots (5-19)$$

Les 9 grandeurs e_{ij} sont les éléments du tenseur de déplacement :

$$[e] = \begin{pmatrix} e_{11} & e_{12} & e_{13} \\ e_{21} & e_{22} & e_{23} \\ e_{31} & e_{32} & e_{33} \end{pmatrix} \quad \dots\dots\dots (5-20)$$

Ces composantes ont les significations suivantes :

e_{11} , e_{22} , e_{33} sont les allongements par unité de longueur, parallèlement à ox , oy et oz , respectivement.

e_{12} détermine la rotation de l'élément parallèle à l'axe y (2) dans la direction x (1) autour de l'axe z (3).

e_{21} détermine la rotation de l'élément parallèle à l'axe x (1) dans la direction y (2) autour de l'axe z (3). Les autres (e_{ij}) ont des significations analogues.

On décompose le tenseur (e_{ij}) en un tenseur symétrique et un tenseur antisymétrique d'une seule manière :

$$(e_{ij}) = \begin{pmatrix} e_{11} & e_{12} & e_{13} \\ e_{21} & e_{22} & e_{23} \\ e_{31} & e_{32} & e_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e_{11} & \frac{1}{2}(e_{12}+e_{21}) & \frac{1}{2}(e_{13}+e_{31}) \\ \frac{1}{2}(e_{21}+e_{12}) & e_{22} & \frac{1}{2}(e_{23}+e_{32}) \\ \frac{1}{2}(e_{31}+e_{13}) & \frac{1}{2}(e_{32}+e_{23}) & e_{33} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2}(e_{12}-e_{21}) & \frac{1}{2}(e_{13}-e_{31}) \\ \frac{1}{2}(e_{21}-e_{12}) & 0 & \frac{1}{2}(e_{23}-e_{32}) \\ \frac{1}{2}(e_{31}-e_{13}) & \frac{1}{2}(e_{32}-e_{23}) & 0 \end{pmatrix} \dots\dots(5-21)$$

$$(e_{ij}) = \frac{1}{2}(e_{ij}+e_{ji}) + \frac{1}{2}(e_{ij}-e_{ji}) \dots\dots\dots(5-22)$$

Avec :

$$(\varepsilon_{ij}) = \frac{1}{2}(e_{ij} + e_{ji}) \dots\dots\dots(5-23)$$

$$(\omega_{ij}) = \frac{1}{2}(e_{ij} - e_{ji}) \dots\dots\dots (3-24)$$

tel que :

ω_{ij} ($i \neq j$) est la partie antisymétrique du tenseur (e_{ij}), qui représente une rotation d'ensemble sans déformation.

(ε_{ij}) est la partie symétrique du tenseur (e_{ij}), qui représente le tenseur de déformation sans rotation. En élasticité, seul le tenseur (ε_{ij}) est utilisé.

$$|\varepsilon_{ij}| = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \dots\dots\dots (5-25)$$

Les composantes diagonales de (ε_{ij}) décrivent les allongements ou les compressions. Les autres sont les cisaillements purs dans les différents plans.

5.3 Elasticité, loi de Hooke des solides isotropes

Les propriétés élastiques d'un matériau sont décrites par une relation constitutive liant les déformations et les contraintes. Une approximation très largement utilisée est celle de la réponse linéaire introduite par Hooke valable dans la limite des faibles déformations, et pour les matériaux isotropes (Un matériau est dit isotrope si ces propriétés mécaniques ne dépendent pas de la direction choisie), cette approximation suppose la proportionnalité entre contrainte et déformation.

La courbe de déformation d'un solide isotrope traduit la relation entre les contraintes mécaniques (σ) et les déformations (ε), sa forme typique pour la traction uniaxiale d'une éprouvette cylindrique est montrée dans la figure (5.3.a).

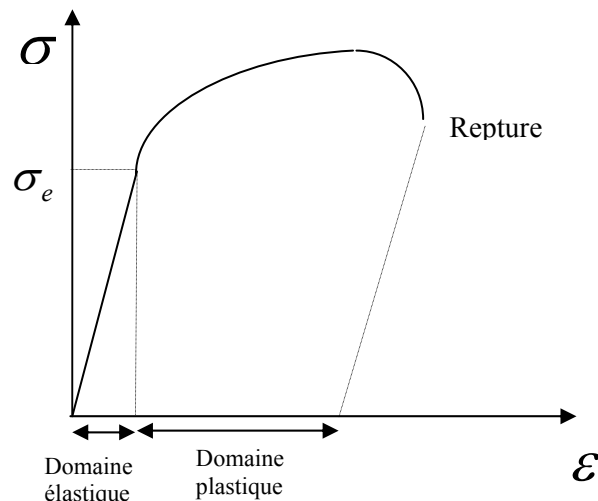


Figure 5.3.a : courbe de d'essai de traction.

-Domaine $\sigma < \sigma_e$: domaine élastique, relation linéaire entre σ et ε .

-Domaine $\sigma > \sigma_e$: domaine plastique, relation non linéaire entre σ et ε .

Dans le domaine élastique, on a la relation suivante :

$$\varepsilon = S \sigma \dots\dots\dots (5-26)$$

tel que : ε est la déformation.

σ est la contrainte.

S étant une constante, appelée coefficient d'élasticité.

Pour la traction uniaxial (suivant x) d'une éprouvette cylindrique (solide isotrope), on observe l'allongement sur l'axe x et la compression dans les directions transversales.

La déformation sur l'axe(x) est caractérisée par le module de Young E qui mesure la résistance du solide au changement de sa longueur.

$$E = \frac{\sigma x}{\varepsilon x} = \frac{\sigma_{11}}{\varepsilon_{11}} = \frac{\sigma_{11}}{\Delta l / l_0} = \frac{\sigma_{11}}{(l - l_0) / l_0} \dots\dots\dots (5-27)$$

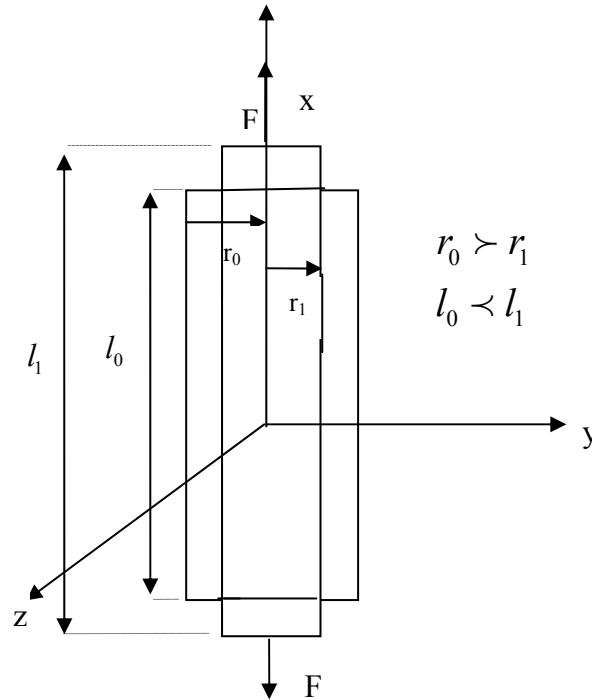


Figure 5.3.b : la traction uniaxial (suivant x) d'une éprouvette cylindrique.

La déformation transversale est caractérisée par le coefficient de Poisson défini par :

$$\nu = \left(\frac{-\Delta r / r_0}{\Delta e / e_0} \right) = \frac{-(r_1 - r_0) / r_0}{(e_1 - e_0) / e_0} \dots\dots\dots (5-28)$$

Ce coefficient permet de caractériser la traction du solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué.

On définit le module de cisaillement qui mesure la résistance au mouvement de glissement des plans à l'intérieur du solide avec les plans parallèles à ces derniers.

Dans le cas isotrope, le ν permet de relier directement le module de cisaillement G au module de Young E par la relation suivante : $G = \frac{E}{2(1+\nu)}$ (5-29)

Le module de compressibilité B mesure la résistance à une modification du volume dans les solides et donne ainsi une estimation de la réponse élastique d'un matériau à une pression hydrostatique.

$$B(V) = -V \frac{\partial \rho}{\partial V} = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \dots\dots\dots (5-30)$$

5. 4 La loi de Hooke généralisée

Nous avons vu qu'une contrainte homogène et une déformation homogène peuvent être représentées, en général, par un tenseur de rang 02 ; si l'on applique à un cristal une contrainte σ_{ij} , la déformation homogène ε_{ij} qui en résulte est telle que chaque composante est liée aux composantes de la contrainte par une relation linéaire. On obtient des relations de type :

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \text{ (La loi de Hooke) } \dots\dots\dots (5-31)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sum_{k,l} S_{ijkl} \sigma_{kl} \text{ (La loi de Hooke inverse) } \dots\dots\dots (5-32)$$

Par exemple :

$$\sigma_{11} = C_{1111}\varepsilon_{11} + C_{1112}\varepsilon_{12} + C_{1113}\varepsilon_{13} + C_{1121}\varepsilon_{13} + C_{1122}\varepsilon_{22} + C_{1123}\varepsilon_{23} + C_{1131}\varepsilon_{31} + \dots\dots\dots (5-33)$$

C_{ijkl} (i, j, k et l variant de 1 à 3) sont les composantes du tenseur de rigidités. Il existe huit équations semblables pour les huit composantes de σ_{ij} , donc il y a 81 coefficients C_{ijkl} et S_{ijkl} .

Les valeurs des composantes du champ des contraintes et celles de la déformation étant symétriques par rapport aux deux indices ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ et $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$), on trouve que les 81 coefficients C (ou S) ne prennent en réalité que 36 valeurs distinctes. En outre, l'application du premier principe de la thermodynamique à l'expression de l'énergie stockée ramène à 21 nombres des valeurs indépendantes. Les composantes C_{ijkl} et S_{ijkl} deviennent C_{ij} et S_{ij} par la transformation des indices suivants (notation de voigt).

Tenseur	11	22	33	23	32	13	31	12	21
Matrice	1	2	3	4	4	5	5	6	6

Ainsi le tenseur des contraintes $[\sigma]$ devient un vecteur σ_i tel que :

$$[\sigma] = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \Rightarrow (\sigma) = \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} \dots\dots\dots (5-34)$$

Et le tenseur des déformations devient :

$$[\varepsilon] = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \Rightarrow (\varepsilon) = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \frac{1}{2}\varepsilon_5 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \varepsilon_2 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_5 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 & \varepsilon_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \dots\dots\dots (5-35)$$

Pour les coefficients C_{ijkl} : on contracte les deux premiers indices et les deux derniers indices

suyant la même correspondance que σ le tenseur des contraintes : $c_{1122} \rightarrow c_{12} = c_{21}$
 $c_{1323} \rightarrow c_{54} = c_{45}$

Pour les coefficients S_{ijkl} : on contracte encore les indices deux à deux mais en plus on pose :

$$S_{ijkl} = S_{mn} \quad \text{Si } m \text{ et } n = 1, 2 \text{ ou } 3 \quad \dots\dots\dots (5-36)$$

$$S_{ijkl} = \frac{1}{2} S_{mn} \quad \text{Si } m \text{ ou } n = 1, 2 \text{ ou } 3 \quad \dots\dots\dots (5-37)$$

$$S_{ijkl} = \frac{1}{4} S_{mn} \quad \text{Si } m \text{ et } n = 4, 5 \text{ ou } 6 \quad \dots\dots\dots (5-38)$$

Avec ces conventions, on a toujours des relations de la forme :

$$\varepsilon_i = S_{ij} \sigma_j \quad (i, j = 1, 2, \dots, 6) \quad \dots\dots\dots (5-39)$$

$$\sigma_i = C_{ij} \varepsilon_j \quad (i, j = 1, 2, \dots, 6) \quad \dots\dots\dots (5-40)$$

On obtient pour C_{ij} :

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \dots\dots\dots (5-41)$$

Pour S_{ij} :

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26} \\ S_{13} & S_{23} & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\ S_{14} & S_{24} & S_{34} & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ S_{15} & S_{25} & S_{35} & S_{45} & S_{55} & S_{56} \\ S_{16} & S_{26} & S_{36} & S_{46} & S_{56} & S_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} \dots\dots\dots (5-42)$$

5.5 Influence des symétries

Les éléments de symétrie du cristal réduisent encore le nombre des variables indépendantes S_{ij} et C_{ij} . Pour les cristaux de symétrie cubique, le tenseur des constantes élastiques se simplifie par symétrie [58]. Donc, on ne trouve que trois valeurs distinctes C_{11} , C_{12} , C_{44} où S_{11} , S_{12} , S_{44} .

$$(S_{ij}) = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} \end{pmatrix} \dots\dots\dots (5-43)$$

$$(C_{ij}) = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \dots\dots\dots (5-44)$$

Dans le cas d'un cristal isotrope, on a un seul constant élastique.

$$c_{44} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) \dots\dots\dots (5-45)$$

$$s_{44} = 2(s_{11} - s_{12}) \dots\dots\dots (5-46)$$

5. 6 Relation entre les élasticités et les rigidités

Pour le système cubique, on a les relations suivantes [58] :

$$C_{11} = \frac{S_{11} + S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})} \dots\dots\dots (5-47)$$

$$C_{12} = \frac{-S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})} \dots\dots\dots (5-48)$$

$$C_{44} = \frac{1}{S_{44}} \dots\dots\dots (5-49)$$

5.7 Méthode de calcul

Nos calculs des constantes élastiques à partir de l'énergie totale repose sur la méthode développée par M. Mehl détaillée dans la référence [59], qui consiste à imposer la conservation du volume de l'échantillon sous l'effet de la pression.

Pour calculer la différence des modules d'élasticité, $C_{11} - C_{12}$, on applique un tenseur de contrainte orthorhombique à volume conservé donné par l'expression suivant :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(1-\delta^2)} \end{pmatrix} \dots\dots\dots (5 - 50)$$

Où δ est la contrainte appliquée.

L'application de cette contrainte influe sur l'énergie totale :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12}) V \delta^2 + O[\delta^4] \dots\dots\dots (5 - 51)$$

Avec $E(0)$ est l'énergie du système à l'état initial (sans contrainte), V est le volume de la cellule unitaire.

Par ailleurs, pour un cristal cubique isotrope, le module de compressibilité est lié aux constantes C_{ij} suivant l'équation [60] :

$$B = \frac{1}{3} (C_{11} + 2 C_{12}) \dots\dots\dots (5 - 52)$$

Pour le coefficient C_{44} , on utilise un tenseur de contrainte monoclinique à volume conservé donné par l'expression suivant :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\delta}{2} & 0 \\ \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{pmatrix} \dots\dots\dots (5 - 53)$$

La forme finale de ce tenseur diagonale est donnée par :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{-\delta}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{pmatrix} \dots\dots\dots (5-54)$$

L'énergie totale devient :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2} C_{44} V \delta^2 + O[\delta^4] \dots\dots\dots (5-55)$$

En combinant les équations (5-51) et (5-52), on peut déterminer facilement les deux constantes élastiques C_{11} et C_{12} , alors que la troisième constante élastique C_{44} est déduite directement de l'équation (5-55).

avec ceux que nous avons trouvé antérieurement

5.8 Résultats et discussions

Les valeurs des constantes élastiques des spinelles CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 calculés par l'utilisation de la LDA et la GGA, sont énumérées dans le Tableau 5.1. Il faut noter que les constantes élastiques de ces composés n'ont pas été mesurés expérimentalement. Nos résultats obtenus sont en accord avec ceux que nous avons trouvé antérieurement [50], ou nous avons effectués un calcul Pseudopotentiel en utilisant pour le terme d'échange et de corrélation la GGA.

Les valeurs des constantes élastiques diminuent en allant de CdAl_2O_4 à CdGa_2O_4 à CdIn_2O_4 ; ceci indique que CdAl_2O_4 est plus rigide que CdGa_2O_4 et CdGa_2O_4 est plus rigide que CdIn_2O_4 .

D'après ces résultats, nous constatons que les critères de stabilité [61, 62] :

$$C_{11} - C_{12} > 0 ; C_{11} > 0, C_{44} > 0 ; (C_{11} + 2C_{12}) > 0$$

Sont satisfaits pour ces oxydes spinelles ; par conséquent ces composés sont élastiquement stables.

Composé		C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	E	G	ν	A
CdAl_2O_4									
Nos calculs	LDA	407	132	140	223.66	345	139	0.2429	1.02
	GGA	346	120	139	195.33	315	128	0.2312	1.23
PP-PW(GGA) [50]		231	149	115		114	190	0.3923	
CdGa_2O_4									
Nos calculs	LDA	326	139	88	201.33	235	90	0.3055	0.94
	GGA	254	122	90	166.00	204	79	0.2952	1.36
PP-PW(GGA) [50]		203	130	91		102	166	0.3898	
CdIn_2O_4									
Nos calculs	LDA	289	104	91	165.66	233	92	0.2656	0.98
	GGA	226	90	86	135.33	196	78	0.2586	1.26
PP-PW (GGA) [50]		159	102	57		79	130	0.391	

Tableau 5.1: Les constants élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{44} (en GPa), le module de Young (E (en GPa), le module de cisaillement (G (en GPa)) et le coefficient de poisson (ν) pour CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 en utilisant les deux approximations LDA et GGA.

D'après le tableau 5.1, on remarque que pour ces composés, avec l'augmentation du nombre atomique, les valeurs des constantes élastiques diminuent allant de CdAl_2O_4 à CdGa_2O_4 à CdIn_2O_4 , ceci est accompagné d'une diminution du caractère ionique de liaison et le caractère métallique augmente allant de la liaison Al – O à la liaison In – O.

A partir des Tableaux 3.2 et 5.1, on peut noter que la valeur de B (bulk modulus) calculée à partir des constantes élastiques a presque la même valeur que celle obtenue de l'ajustement des points E_{tot} (V) à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan's (EOS). Ceci nous donne une bonne estimation de la précision et de l'exactitude des constantes élastiques de CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 .

A partir des constantes élastiques nous obtenons le paramètre d'anisotropie A donné par l'expression :

$$A = \left(\frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \right) \dots\dots\dots (5.56)$$

Pour un cristal isotropique A est égal à 1, tandis qu'une autre valeur supérieure ou inférieure à 1 signifie qu'il s'agit d'un cristal anisotrope. D'après les valeurs de A listées dans le Tableaux 5.1 les composés CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 sont anisotropes.

On peut obtenir d'autres propriétés élastiques importantes pour les différentes applications technologiques:

ν : le coefficient de Poisson qui permet de caractériser la traction du solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué .

E : le module de Young qui mesure la résistance du solide au changement de sa longueur.

G : le module de cisaillement qui mesure la résistance au mouvement du glissement des plans à l'intérieur du solide avec les plans parallèles à ces derniers.

à partir des équations suivantes [63] :

$$\nu = \frac{1}{2} \left[\frac{(B - (2/3)G)}{(B + (1/3)G)} \right] \dots\dots\dots (5.57)$$

$$E = \frac{9GB}{G + 3B} \dots\dots\dots (5.58)$$

$$\text{Tel que : } B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \dots\dots\dots (5.59)$$

B est le module de compressibilité qui mesure la résistance à une modification du volume dans les solides et donne ainsi une estimation de la réponse élastique d'un matériau à une pression hydrostatique, B'sa dérivée par rapport à la pression.

Il existe deux méthodes pour le calcul du module de cisaillement isotrope d'un matériau monophasique, polycristallin et statistiquement isotrope, définies par Voigt en 1928 [64] et Reuss en 1929 [65].

La méthode de Voigt correspond à l'application d'une contrainte uniforme (σ) sur la maille, et donne le module de cisaillement comme fonction des constantes élastiques :

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \text{ (dans le cas d'un système cubique)} \dots\dots\dots (5.60)$$

La méthode de Reuss correspond à l'application d'une déformation uniforme (ϵ) de la maille, et donne le module de cisaillement comme fonction des constantes élastiques :

$$\frac{5}{G_R} = \frac{4}{(C_{11} - C_{12})} + \frac{3}{C_{44}} \dots\dots\dots (5-61).$$

Le module de cisaillement G est donné par la moyenne arithmétique de G_V et G_R :

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \dots\dots\dots (5-62)$$

Nos résultats concernant les modules de Young (E), le module de cisaillement (G) et le coefficient de Poisson (ν) des trois composés en utilisant la LDA et la GGA sont énumérés dans le Tableau 5.1. D'après ces résultats E et G de CdAl_2O_4 sont plus grands que ceux de CdGa_2O_4 et ces derniers sont plus grands que ceux de CdIn_2O_4 , donc CdAl_2O_4 est plus résistant à la traction et au cisaillement que CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 .

Dans les figures 5.7 (1, 2 et 3), nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte orthorhombique et monoclinique appliquée pour CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 , respectivement.

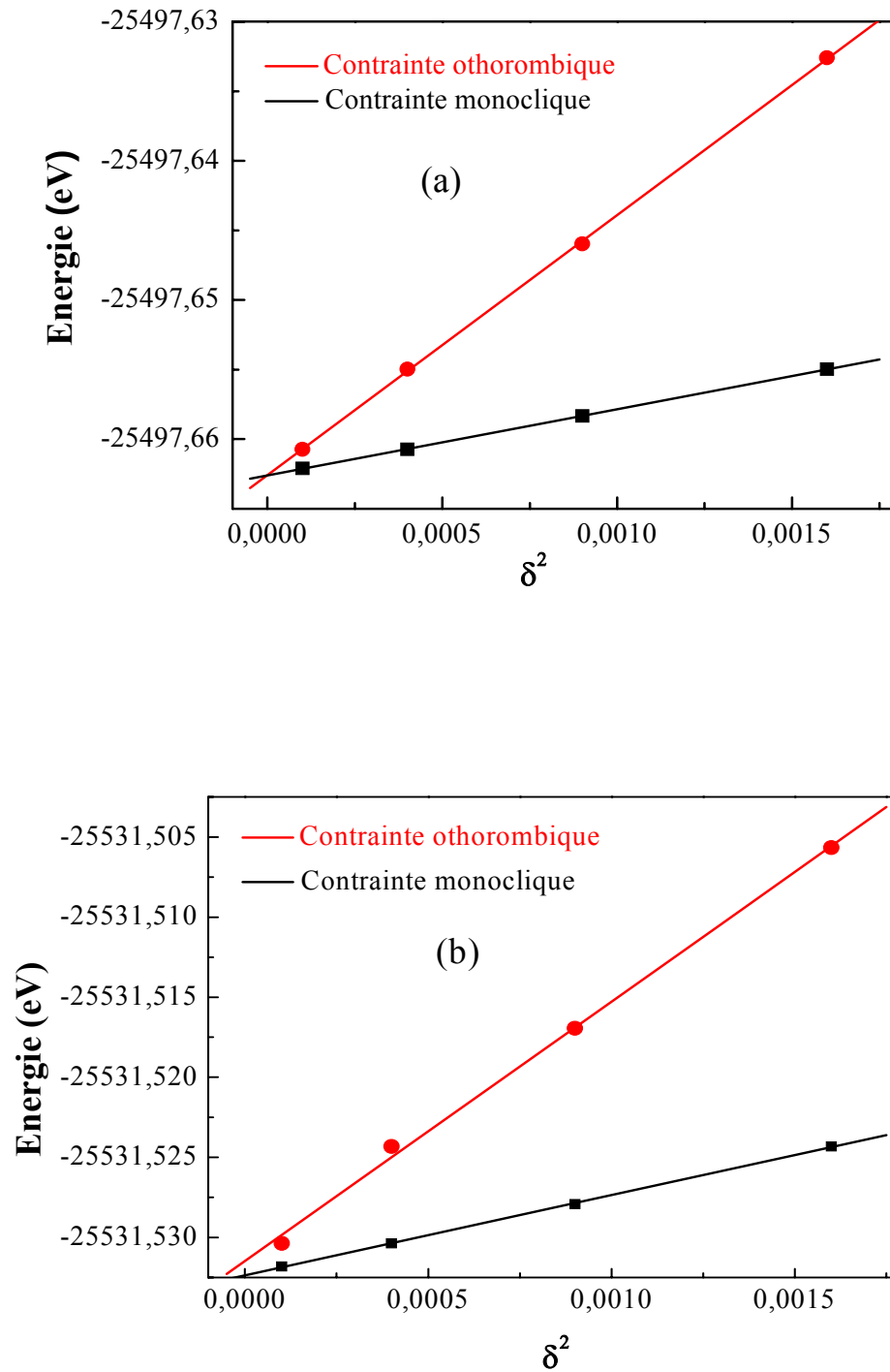


Figure 5.7.1 : Variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte orthorhombique et monoclinique, appliquée pour CdAl_2O_4 . en utilisant : (a)-LDA, (b)-GGA

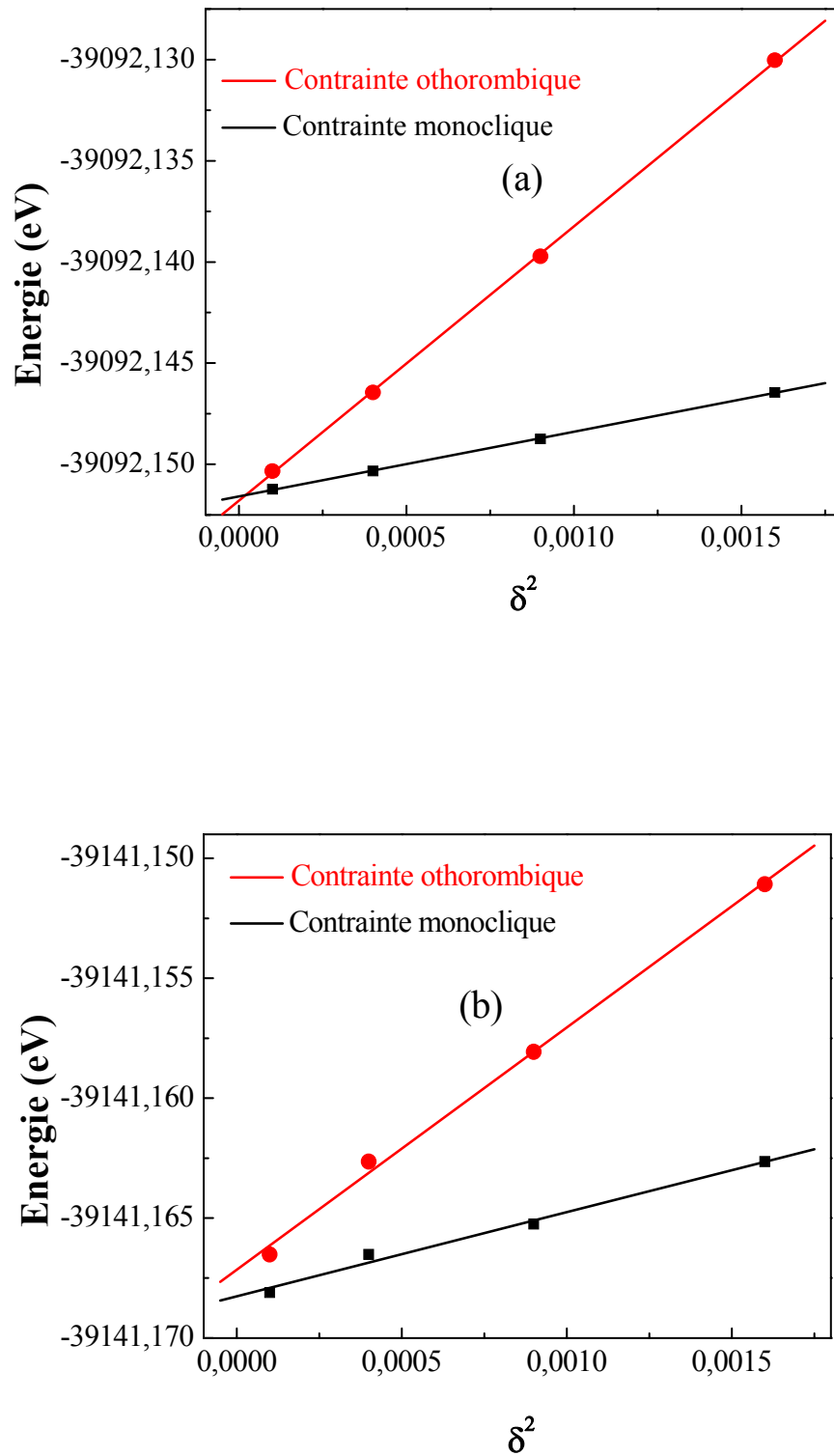


Figure 5.7.2 : Variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte orthorhombique et monoclinique, appliquée pour CdGa_2O_4 en utilisant : (a)-LDA, (b)-GGA

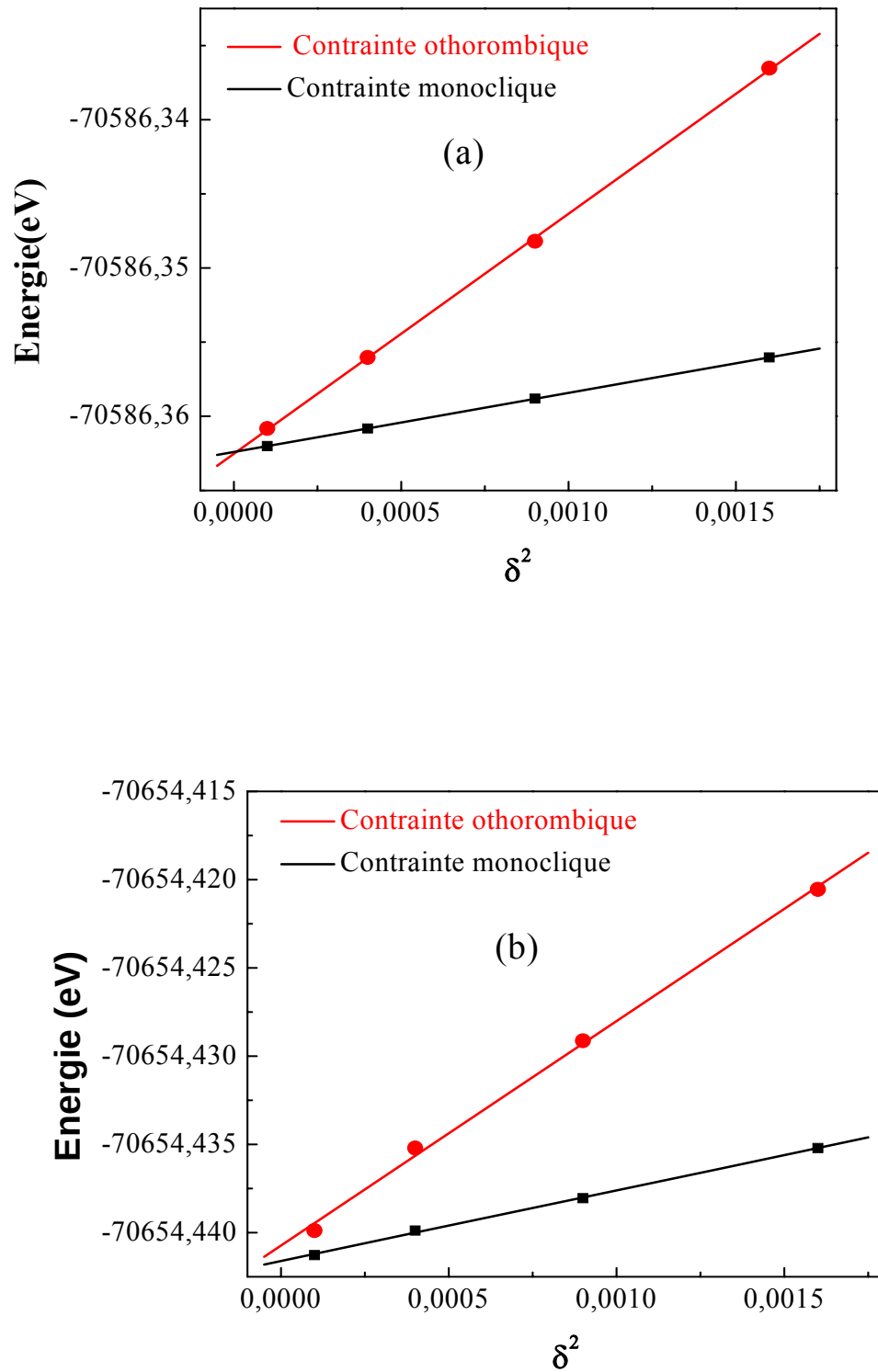


Figure 5.7.3 : La variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte orthorhombique et monoclinique, appliquée pour CdIn_2O_4 en utilisant : (a)-LDA, (b)-GGA

5. 9 Température de Debye

Nous avons estimé la température de Debye θ_D de CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 à partir de la vitesse moyenne du son v_m , calculée à partir des modules élastiques, en utilisant l'équation (5 – 62) [66] :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi V_a} \right]^{1/3} v_m \dots\dots\dots (5 - 63)$$

Où h est la constante de Planck, k_B est la constante de Boltzmann, V_a est le volume atomique et n est le nombre d'atomes par unité de volume. La vitesse moyenne du son dans nos composés est donnée par l'équation (5 – 63) [67] :

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_l^3} + \frac{1}{v_t^3} \right) \right]^{-1/3} \dots\dots\dots (5 - 64)$$

Où v_l et v_t sont les vitesses longitudinale et transversale du son obtenues en utilisant le module de cisaillement G et le module de compressibilité B à partir des équations de Navier [63] (5 – 64) et (5 – 65), respectivement :

$$v_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \dots\dots\dots (5 - 65)$$

$$v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \dots\dots\dots (5 - 66)$$

Où ρ est la densité des composés obtenue à partir des constantes du réseau et des masses moléculaires du cristal.

Nos calculs sont représentés dans le Tableau 5.2 pour CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 en utilisant les deux approximations LDA et GGA. Il faut noter qu'il n'existe pas de données expérimentales ni théoriques en littérature pour pouvoir les comparer avec nos résultats. Donc, nos résultats peuvent être considérés comme une prédiction des températures de Debye pour ces composés.

Composés		ρ (g/cm ³)	v_l (m/s)	v_t (m/s)	v_m (m/s)	θ_D (K)
CdAl₂O₄						
Nos calculs	LDA	5.16	8903	5190	5757	408
	GGA	4.91	8634	5106	5656	394
CdGa₂O₄						
Nos calculs	LDA	6.64	6957	3682	4116	286
	GGA	6.24	6594	3558	3972	270
CdIn₂O₄						
Nos calculs	LDA	7.07	6386	3607	4012	261
	GGA	6.64	6004	3427	3808	243

Tableau 5.2 : Calcul de la densité ρ (g/cm³), la vitesse longitudinale v_l (m/s), la vitesse transversale v_t (m/s) et la vitesse moyenne v_m (m/s) calculées à partir des modules élastiques, la température Debye θ_D (K) calculée à partir de la vitesse moyenne du son pour CdAl₂O₄, CdGa₂O₄ et CdIn₂O₄ en utilisant les deux approximations LDA et GGA.

Conclusion générale

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques et élastiques des composés spinelles CdX_2O_4 ($X = \text{Al}, \text{Ga}$ et In) par la méthode FP-(L) APW+lo, dans le cadre de la DFT, implémentée dans le code Wien2K.

Un sommaire de nos résultats est comme suit :

1. Propriétés structurales

- Nos résultats concernant les propriétés structurales de l'état d'équilibre sont en bon accord avec ceux calculés par d'autres méthodes ab initio et les données expérimentales.

2. Propriétés électroniques

- Nos calculs montrent que CdAl_2O_4 a un gap direct et que CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 ont des gaps indirects. Les valeurs calculées des gaps de ces composés en utilisant la LDA et la GGA sont en accord avec ceux d'autres calculs ab initio.
- L'utilisation de la GGA-EV a apporté une amélioration pour le calcul de gaps comparativement à la LDA et la GGA.
- Nous avons calculé les coefficients de pression linéaires et quadratiques des gaps les plus importants de ces matériaux.

3. Propriétés élastiques

- Nous avons calculé les modules d'élasticité de CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 .
- Nous avons donné une prédiction des températures de Debye de ces composés.

References

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [2] Microsoft ® Encarta ® 2008. © 1993-2007 Microsoft Corporation
- [3] Proceeding of 7th International Conference on Ternary and Multinary Compounds, Edited by S.K. Deb and A. Zunger (MRS, Pittsburg, 1987).
- [4] Proceeding of The Adriatic Research Conferences on High Temperatures Supraconductor, Edited by S. Lundqvist, E. Tosatti, M.P. Tosi and Y. Lu (World Scientific, Singapore, 1987).
- [5] D. L. Young , Moutinho H, Yan Y and Coutts T J, J. Appl. Phys. 92 (2002)310
- [6] R. G. Gordon, MRS Bull. 25, 52 (2000)
- [7] Yan Z and Takei H, J. Cryst. Growth 71(1997) 131
- [8] D.R. Kammler, T.O. Mason, D.L. Young, T.J. Coutts, D. Ko, K. R. Poeppelmeier and D. L. Williamson, J. Appl. Phys. 90 (2001) 5979.
- [9] R. J. Hill, G. R. Craig and G. V. Gibbs, Phys. Chem. Minerals 4 (1979) 317
- [10] D.L. Anderson, Science 223, 374 (1984).
- [11] Y. M. Chiang and W. D. Kingery, J. Am. Ceram. Soc. 72, 271(1989); 73, 1153(1990)
- [12] Encyclopédie Universalis, rubrique Ferrite
- [13] S. H. Wei, S.B. Zhang, Phys. Rev. B 63 (2001) 045112.
- [14] R. D. Shannon, Acta Cryst. Sect. A. Found. Crystallogr. A 32 (1976) 751.
- [15] D. Ko, K.R. Poeppelmeier, D. R. Kammler, G. B. Gonzalez, T. O. Mason, D. L. Williamson, D. L. Young, T. J. Coutts, J. Solid State Chem. 163 (2002) 259-266
- [16] C. Otero Arean, E. Garcia Diaz, Mat. Chem. 7 (1982) 675-684.
- [17] W. Jihua, Ge. Xiutao, Liu. Xingqin. Sensors and Actuators B 115 (2006) 622-625
- [18] O. Arean, M. L. Rodriguez. Martinez, Materials Chemistry and physics 8 (1983) 443-450
- [19] J. S. Diez Vinuela, C. Otero Arean and F. S. Stone, J, Chem. Soc. Faraday 1, in press.
- [20] C. Otero Arean, E. Garcia Diaz and A. Meta Arjona, An. Quim. 76B (1980) 370
- [21] R.D. Shannon, J. L. Gillson and R. J. Bouchard, J. Phys. Chem. Solids 38 (1977) 877
- [22] D. Segev and S. H. Wei, Phys. Rev. B 71 (2005) 125129
- [23] S. H. Nguyen, F. P. Koffyberg, solide state commun.76 (1990) 1243-1245

-
- [24] F. P. Koffyberg, F. A. Benko, Appl. Phys. Lett. 37 (1980) 320
- [25] F. F. Yang, S. F. Zhang, K. J. Liao, G. B. Liu, J. X. Dong, L. Li, G. Z. Fu, Journal of Crystal Growth 297 (2006) 411-418
- [26] S. K. Choi, H. S. Moon, S.I. Mho, T. W. Kim, H. L. Park, Mater. Res. Bull. 33 (1998) 693
- [27] G. Blasse, A. Bril, Mater. Res. Bull. 5 (1970) 231
- [28] W. L. Wang, J. Y. Gao, K. J. Lao, D. L. Peng, S. R. Jiang, Mat. Lett. 13 (1992) 342
- [29] P. Kiréev, ' la physique des semi-conducteur ', Ed. Mir. Moscou (1979)
- [30] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann .Phys, 87 (1927) 457.
- [31] D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928)
- [32] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, 795 (1930).
- [33] L. H. Thomas. Proc. Cambridge Philos. Soc 23 (1928) 542.
- [34] E. Fermi. Z. Phys 48 (1928) 73.
- [35] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133
- [36] L.J.Sham, W.Kohn, Phys.Rev 145 (1966) 561
- [37] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. A. Perderson, D. J. Singh and C. Fiolhais, phys Rev. B.46 (1992) 6671.
- [38] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev.Let.77 (1996) 3865.
- [39] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction Belgium August 6, 2004.
- [40] O. K. Andersen, Phys. Rev. B12 (1975) 3060-3083.
- [41] J. C. Slater, Phys. Rev. 51 (1937) 151-156.
- [42] D. Singh, *Phys. Rev*, B 43 (1991) 6388 – 6392.
- [43] E. Sjöstedt, L. Nordström et D. J. Singh, *Solid State Commun*, 114, (2000) 15.
- [44] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave + local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Vienna, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [45] J. P, Perdew and Y. Wang, phys Rev. B. 45. (1992) 13244.
- [46] E. Engel, S. H. Vosko, phys Rev. B. 47 (1993) 13164.
- [47] Lehmann, G. and Tant. M., on the numerical calculation of the density of states and related properties, Phys. Status Solidi B54, 469 (1972).
- [48] James D.Pack and Hendrik J. Monkhorst. Phys. Rev 16-1748 (1977)
- [49] F. D. Murmaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 30 (1944) 244.

-
- [50] A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zerarga, computational Materials Science 39 (2007) 709–712.
- [51] A. Mokhtari and H. Akbazadeh, physical B 324 (2002) 305.
- [52] R.Pandey, J.D.Gale, S.K.Sampath and J.M.Recio, J.Am.Ceram.Soc 82 (1999) 3337.
- [53] L.W.Finger,R.M.Hazen and A. M. Hofmeister, Phys.Chem.Miner 13 (1986) 215.
- [54] A. Bouhemadou, R. Khenata, D. Rached, F. Zerarga, and M. Maamache. The European Physical Journal Applied Physics. 38 (2006) 203 - 210.
- [55] Pisarkiewiez.T, Kakrzenska. K and Leja. E. Thins. Solid. Films 153 (1987) 479.
- [56] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, Phys. Rev. B50, 7279 (1994)
- [57] G. B. Bachelet, N. E. Christensen, Phys. Rev. B31, 879 (1985)
- [58] J.F. Nye, Physical Properties of Crystals, Clarendon: Oxford (1957)
- [59] Mehl. M. J. Phys. Rev.B 47 (1933) 2493.
- [60] E.Schreiber, O.L.Anderson and N. Soga, << Elastic Constants and their Measurement >>. McGraw-Hill, New York, (1973).
- [61] M. Born, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 36, 160 (1940)
- [62] M. Born et K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, édité par Clarendon, Oxford (1956).
- [63] Schreiber E, Anderson O L and Soga N 1973 *Elastic Constants and Their Measurements* (New York: McGraw-Hill)
- [64] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, édité par Taubner, Leipzig (1929).
- [65] A. Reuss, Z. Angew. Math. Mech., 9, 49 (1929).
- [66] Wachter P, Filzmoser M and Rebizant J 2001 Physica B 293 199
- [67] Anderson O L 1963 *J. Phys. Chem. Solids* 24 909

Abstract

The structural, electronic and elastic properties of three principal representatives of spinel oxides CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 and CdIn_2O_4 have been investigated using the full-potential (Linearized) augmented plane-wave plus local orbitals method (FP-(L) APW+lo) within density functional theory. We used the local density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA) for the exchange-correlation (XC) potential. Moreover, the alternative form of GGA proposed by Engel and Vosko (GGA-EV) is also used for the band structure calculations. The internal parameters are optimized by relaxing the atomic positions. The equilibrium lattice constants and the internal parameters are in agreement with the available experimental results. We have determined the full set of first-order elastic constants and we estimated the Debye temperature. Results obtained for band structure using GGA-EV show a significant improvement over other theoretical work and are closer to the experimental data. The pressure dependence of direct and indirect band gaps is investigated.

Résumé

Les propriétés structurales, électroniques et élastiques de trois principaux représentants d'oxydes du spinelle CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4 ont été calculés par la méthode de calcul des ondes planes augmentées (FP-(L) APW+lo) qui se base sur DFT. Nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC) pour calculer les propriétés structurales et élastiques, bien que, pour les propriétés électroniques (structure du bande (les gaps)) on a utilisé LDA, GGA et GGA-EV. Nous avons optimisé la valeur de paramètre interne par relaxation les positions des atomes d'oxygène à l'intérieure de la cellule unitaire par usage des valeurs experimental du paramètre du réseau. Les valeurs du paramètre de réseau d'équilibre et du paramètre interne sont en accord avec les résultats expérimentaux disponibles. Nous avons calculé la température de Debye. Les résultats obtenus pour structure de la bande en utilisant GGA-EV montrent une amélioration considérable par rapport aux autres travaux théoriques et sont plus proches aux données expérimentales. La dépendance de la pression des gaps directs et indirects est investiguée.

ملخص

بواسطة طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-(L)APW+lo) والتي تركز على نظرية كثافة الدالية DFT قمنا بحساب الخصائص البنوية و الالكترونية و الميكانيكية للمواد التي تدعى spinelle (CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 et CdIn_2O_4) وقد استعملنا تقريبات كثافة الموضع (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA) لأجل حد كمون التبادل و الترابط (XC) لحساب الخواص البنوية (ثابت الشبكة وثابت الصلابة) والميكانيكية (ثوابت المرونة) , أما الخواص الإلكترونية (عصابات الطاقة , كثافة الحالات) استعملنا تقريبات كثافة الموضع (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA) وتقريب (GGA-EV). قيم ثابت الشبكة عند التوازن المتحصل عليها متوافقة مع النتائج العملية المتوفرة وقمنا كذلك بحساب درجة حرارة ديبي (Debye). نتائج عصابات الطاقة المتحصل عليها باستعمال تقريبات (GGA-EV) تبين تحسن معتبر مقارنة بالتقريبات النظرية الأخرى وهي أقرب الى النتائج العملية , كما درسنا تبعية فروق الطاقة المباشرة والغير المباشرة للضغط.

Annexe

Publications et Communications

A. Publications

1. Prediction study of elastic properties under pressure effect for filled tetrahedral semiconductors LiZnN, LiZnP and LiZnAs.

A.Bouhemadou, R.Khenata, F.Zerarga, Solid State Communications, 141 (2007) 288-291.

2. Structural, electronic and optical properties of spinel oxides: cadmium gallate and cadmium indate.

A. Bouhemadou, R. Khenata, D.Rached, F. Zerarga and M. Maamache, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 38 (2007) 203-210.

3. Prediction study of structural and elastic properties under pressure effect of CdX₂O₄ (X = Al, Ga, In) spinel oxides.

A. Bouhemadou, R. Khenata and F. Zerarga, Computational Materials Science 39 (2007) 709–712.

4. Ab initio study of the structural and elastic properties of spinels MgX₂O₄(X=Al, Ga, In) under pressure.

A.Bouhemadou, R.Khenata, F.Zerarga, Eur. Phys. J. B 56 (2007)

B. Communications

1. Participation à la conférence internationale de mécanique et des Matériaux (ICMM 06) qui s'est déroulé à L'université Ferhat Abbas, Sétif (04 – 06 novembre 2006) ayant pour thème:

Pseudo-Potential Calculations of Structural and Elastic Properties of Ceramic

Compounds ZnX_2O_4 (X=Al, Ga, In) Under Pressure Effect. (F. Zerarga, A. Bouhemadou, R. Khenata).

2. Participation au colloque OASIS2006, qui s'est déroulé au centre universitaire de Bechar (11-13 novembre 2006) ayant pour thème:

Structural, Elastic, Electronic and Optical Properties of Cadmium Spinel Oxides under Pressure Effect. (A. Bouhemadou, R. Khenata F. Zerarga, M. Maamache).

3. Participation au Deuxièmes Journées de la Physique et de ses Applications (JPA2007) qui s'est déroulé à l'université Ibn Khaldoun, Tiaret (06 – 08 Mai 2007) ayant pour thème:

First Principles Studies of Pressure Dependence of Structural and Elastic Properties in Spinel MgX_2O_4 (X=Al, Ga, In). (F. Zerarga, A. Bouhemadou, R. Khenata).

4. Participation au 1^{ères} Journées Internationales de Physique des Matériaux et ses Applications (JIPMA-07) qui s'est déroulé à L'université Badji Mokhtar – Annaba (25, 26, & 27 Novembre 2007) ayant pour thème:

First Principles Studies of Pressure Dependence of Structural, Elastic and Electronic Properties of the Antiperovskite SbNMg_3 (F. Zerarga, A. Bouhemadou, R. Khenata).

5. Participation au X^{èmes} Journées Maghrébines des Sciences des Matériaux, 24 – 26 Novembre 2006, Meknès (Maroc).

First Principles Study of Structural, Elastic, Electronic and optical Properties of CdAl_2O_4 , CdGa_2O_4 and CdIn_2O_4 compounds.