

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

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° :



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : PHYSIQUE
OPTION : PHYSIQUE APPLIQUEE

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par: SAADIA ACHOURI

Intitulé

Etude ab-initio des propriétés structurales, élastiques
et thermodynamiques des spinelles $GeMg_2O_4$ et
 $GeZn_2O_4$.

Soutenu le 07/06 /2017 devant le jury composé de:

Dr. SAHNOUNE FOUJIL	Prof	Université de M'sila	Président
Dr. ALLALI DJAMEL	MCB	Université de M'sila	Rapporteur
Dr. FETAH SABAH	MCA	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2016/2017

Remerciements

On remercie « Allah » le tout puissant de nous avoir donné la santé, le courage, la volonté et la patience pour réaliser ce modeste travail.

Au terme de ce travail, nous tenons à remercier tous les personnes qui nous ont aidés dans la réalisation de ce travail.

*Je remercie très sincèrement mon encadreur le **MCB. DJAMEL ALLALI** d'avoir proposé et dirigé ce travail, mais surtout d'avoir ménagé son temps pour à ma disposition tous les moyens nécessaires. Je suis très reconnaissante envers lui pour son aide, ses conseils, sa compétence, mais aussi pour sa haute modeste.*

*Je remercie les membres de jury : **prof. F. SAHNOUN** et **MCA. S. FATAH** que j'ai le grand honneur de m'accepter l'évaluation de ce travail.*

*Je tiens également à remercier les enseignants **ZEGHBA HOURIA**, **MCA. N. BAADJI** qui m'a guidé sur le merveilleux **MCB. DJAMEL ALLALI**.*

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

Enfin, Je tiens à remercier tous ceux qui m'aide de près ou de loin.

ACHOURI SAADIA

Dédicace

Je dédie ce travail à :

Les plus chères personnes dans ma vie :

- *Mes très chers parents : ma mère et mon père et ma grande mère, Allah yahfadhoun.*
- *Mes chers frères et sœurs.*
- *Touts ma famille.*
- *Mes amis et collègues et tous ceux qui m'ont encouragé.*
- *Tous les professeurs et les enseignants de département physique.*

ACHOURI. S

Résumé

Les propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques de deux principaux représentants des oxydes spinelles GeMg_2O_4 et GeZn_2O_4 ont été calculés par la méthode du potentiel complet - ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)). Les paramètres structurels, incluant le paramètre du réseau (a), le module compressibilité (B) et sa dérivée par rapport à la pression (B') et le paramètre interne (u) de l'atome d'oxygène, des composés considérés sont calculés en utilisant la LDA et la GGA-PBE pour traiter le potentiel d'échange-corrélation. Pour une bonne description du comportement mécanique des matériaux considérés, nous avons calculé d'abord leurs constantes élastiques en état monocristallin, i.e., les constantes élastiques anisotropes C_{ij} . Les valeurs numériques obtenues pour les C_{ij} ont été ensuite employées pour quantifier l'anisotropie élastique des systèmes étudiés, vérifier leurs stabilité mécanique dans la structure spinelle et ainsi pour déterminer les vitesses d'ondes acoustiques suivant les directions principales. En utilisant toujours les valeurs des C_{ij} et en se basant sur l'approximation de Voigt-Reuss-Hill, nous avons exploré les propriétés élastiques des composés étudiés en état polycristallin: les modules d'élasticité isotropes (module de compressibilité B , module de cisaillement G , module de Young E et rapport de poisson σ). L'étude des propriétés élastiques a été complétée par le calcul des vitesses d'ondes acoustiques isotropes et la température de Debye. Les évolutions du paramètre du réseau cristallin (a), le module de compressibilité (B), le coefficient d'expansion thermique (α), les capacités calorifiques (C_V et C_P) et la température de Débye (θ_D) en fonction de la température dans la plage 0-1600K et la pression dans la plage 0-30 GPa sont calculées en utilisant le modèle quasi harmonique de Debye implémenté dans le programme GIBBS. Les résultats de la présente étude sont comparés avec les données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature scientifique pour tester la fiabilité de nos résultats.

Abstract

The structural, electronic, optic, elastic and thermodynamic properties of two principal representatives of spinel oxides GeMg_2O_4 and GeZn_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. The structural parameters, including the lattice constant (a), the free internal parameter (u) of the oxygen atom, the bulk modulus (B) and its pressure derivative (B') of the considered compounds are calculated using both the local density (LDA) and generalized gradient approximations (GGA) to the exchange-correlation potential are consistent with the literature data. For a good description of the mechanical behavior of the studied compounds, we have first calculated their single-elastic constants C_{ij} . The obtained numerical values of C_{ij} have been then used to estimate the elastic anisotropy, verify the mechanical stability of the spinel structure, and also to calculate the sound waves velocities in the principles directions. Based on the Voigt-Reuss-Hill method values, we have investigated the elastic properties of the considered material in polycrystallin state by using the calculated anisotropic elastic constants C_{ij} : the isotropic elastic moduli including bulk modulus B , shear modulus G , Young modulus E and Poisson's ratio σ have been calculated. The elastic properties have been completed by calculating the isotropic acoustic waves velocities and Debye temperature. Thermal and pressure effects on some macroscopic properties of GeMg_2O_4 and GeZn_2O_4 are predicted using the quasi-harmonic Debye model in which the lattice vibrations are taken into account. We have computed the variations of the lattice constant (a), bulk modulus (B), volume expansion coefficient (α), heat capacities (C_V and C_P) and Debye temperature with pressure and temperature in the ranges of 0–30 GPa and 0–1600K. The results of the present study are compared with the available experimental and theoretical data in the scientific literature to test the reliability of our results.

ملخص

تمت دراسة الخواص البنيوية، المرنة و الترموديناميكية للمواد السبينالية GeMg_2O_4 و GeZn_2O_4 . باستعمال طريقة الأمواج المستوية المزادة خطياً مع الكمون الكامل (FP-LAPW) في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT). استعملت ال LDA و ال GGA لمعالجة كمون التبادل والترابط (XC) لحساب الخواص البنيوية و الميكانيكية و الترموديناميكية. تتوافق قيم معاملات البنية البلورية (ثابت الشبكة البلورية، الإحداثيات الذرية و معامل الانضغاط) المحسوبة للحالة الأساسية مع النتائج التجريبية والنظرية المتوفرة. تتوافق قيم معاملات المرونة و الخواص المرتبطة بها (ثوابت المرونة (C_{ij}) ، معامل يونغ (E)، معامل القص (G)، معامل بواسون σ و درجة حرارة ديبياي (θ_D) لأحادي البلورة و متعدد البلورات تحت الضغط المعدوم مع النتائج النظرية المتوفرة. تتغير معاملات المرونة (C_{ij}) بشكل خطي مع الضغط الهيدروستاتيكي P في مجال من 0 إلى 30 GPa . تمت دراسة تأثير الحرارة و الضغط على العديد من المعاملات الفيزيائية المايكروسكوبية المهمة (ثابت الشبكة البلورية، معامل الانضغاط، معامل التمدد الحراري، السعة الحرارية بثبوت الحجم و بثبوت الضغط و درجة حرارة ديبياي) باستعمال النموذج الشبه الهرموني لديبياي.

Nomenclature

Abréviations les plus couramment utilisées :

DFT théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory*)

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

LSDA Approximation de la densité de spin locale (*Local Spin Density Approximation*)

GGA Approximation du gradient généralisé (*Generalized Gradient Approximation*)

APW Onde plane augmentée (*Augmented Plane Wave*)

LAPW Ondes planes augmentées linéarisées (*Linearised augmented Plane Wave*)

FP-(L) APW+lo full potential-(Linearised) Augmented Plane Wave plus local orbitals

PBE Perdew-Burke-Ernzerhof

SCF Self Consistent Field

ZB Zone de Brillouin (*Brillouin Zone*)

EOS Equation d'état (*Equation of state*)

B₀ Module de compressibilité (*Bulk modulus*)

B'₀ Dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité

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

E_F Energie de Fermi (*Fermi energy*)

SG Groupe d'espace (*Space Group*)

G Module de cisaillement (*Shear modulus*)

E Module de Young (*Young Modulus*)

σ Coefficient de Poisson (*Poisson coefficient*)

C_{ijkl} Tenseur des constantes élastiques

S_{ijkl} Tenseur des constantes déformabilités

A Facteur d'anisotropie de Zener (*Zener anisotropy factor*)

E_g Bande interdite (*Energy band gap*)

DOS Densité d'états (*Density of states*)

TDOS/PDOS Densité d'états totale/partielle (*Total/Partial density of states*)

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : La maille conventionnelle du spinelle GeMg_2O_4 . L'atome de Ge est entouré par quatre d'atomes O. L'atome d'Mg est entouré par six atomes O.	05
Figure 1.1: (a) système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle; (b) système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel.	17
Figure 1.2 : Organigramme pour la solution itérative des équations Kohn-Sham.	20
Figure 2.1: Schéma de la division de la maille unité en sphères atomiques (région des sphères muffin-tin) et en région interstitielle (région <i>I</i>) pour le cas de deux atomes.	29
Figure 2.2: Organigramme du code Wien2k.	34
Figure 3.1 : La maille conventionnelle du spinelle GeMg_2O_4 . L'atome de Ge est entouré par quatre d'atomes O. L'atome d'Mg est entouré par six d'atomes O.	41
Figure 3.2 : Variation de l'énergie total en fonction du volume de la maille primitive obtenue en utilisant la GGA pour GeMg_2O_4 .	42
Figure 3.3: Variation de l'énergie total en fonction du volume de la maille primitive obtenue en utilisant la GGA pour GeZn_2O_4 .	43
Figure 3.4: La dépendance du paramètre de réseau des composés GeMg_2O_4 et GeZn_2O_4 de la pression en utilisant la LDA.	47
Figure 3.5: La dépendance du paramètre interne <i>u</i> des composés GeMg_2O_4 et GeZn_2O_4 de la pression en utilisant la LDA.	47
Figure 4.1. : Traction axiale d'une tige isotrope à l'équilibre statique.	50
Figure 4.2 : Force exercées sur les faces d'un cube de volume unité, dans un corps soumis à des contraintes homogènes.	51
Figure 4.3 : Cas d'une plaque mince dont les arêtes sont soumises à des forces.	52
Figure 4.4 : Cas de cisaillement simple dans deux directions orthogonales.	52
Figure 4.5 : Contraintes selon toutes les directions. a-compression, b- tension.	53
Figure 4.6 : Déformation unidimensionnelle	54
Figure 4.7 Déformation tridimensionnelle.	54
Figure 4.8 : courbe de d'essai de traction.	57
Figure 4.9: la traction uniaxial (suivant x) d'une éprouvette cylindrique.	59

Figure.4.10: Variation des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} et le module de compressibilité B_0 avec la pression pour GeMg_2O_4 et GeZn_2O_4 .	72
Figure 5.1 Effet de la température et de pression sur le paramètre de maille pour GeMg_2O_4	79
Figure 5.2 Effet de la température et de pression sur le paramètre de maille pour GeZn_2O_4	79
Figure 5.3 Effet de la température et de pression sur le module de compressibilité B pour GeMg_2O_4 .	81
Figure 5.4 Effet de la température et de pression sur le module de compressibilité B pour GeZn_2O_4 .	81
Figure 5.5 Variation du coefficient de dilatation thermique des GeMg_2O_4 et GeZn_2O_4 en fonction de la température à différentes pressions; 0, 10, 20, 30 GPa.	82
Figure 5.6 Variation de la capacité calorifique à volume constante (C_V) des GeMg_2O_4 et GeZn_2O_4 en fonction de la température à différentes pressions; 0, 10, 20, 30 GPa.	84
Figure 5.7 Variation de la capacité calorifique à volume constante (C_p) de GeMg_2O_4 en fonction de la température à différentes pressions; 0, 10, 20, 30 GPa.	85
Figure 5.8 Variation de la température de Debye des GeMg_2O_4 et GeZn_2O_4 avec la température différentes pression; 0, 10, 20, 30GPa.	86

LISTE DES TABLEAUX

- Tableau 1** : Les coordonnées des sites octaédriques et tétraédriques cationiques et anioniques dans la structure spinelle AB_2O_4 . 4
- Tableau 3.1** : Les paramètres de calcul pour les composés GeX_2O_4 ($X = Mg$ et Zn). 40
- Tableau 3.2** : Les paramètres du réseau (a_0 , en unité \AA) paramètre interne (u), le module de compressibilité (B_0 , en unité GPa) et sa dérivé B' pour les composés $GeMg_2O_4$ et $GeZn_2O_4$ 44
- Tableau 3.3**: Les coefficients de pression linéaires et quadratiques des paramètres du réseau a_0 ($a(P) = a_0 + \alpha P + \beta P^2$) et paramètres interne u ($u(P) = u_0 + qP + rP^2$) pour les composés $GeMg_2O_4$ et $GeZn_2O_4$ en utilisant la LDA. 46
- Tableau 4.1** : 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)), le paramètre d'anisotropie A , le coefficient de poisson (ν), les coefficients du lamé's (μ et λ) et le rapport B/G pour $GeMg_2O_4$ et $GeZn_2O_4$ en utilisant les approximations LDA et GGA08. 66
- Tableau 4.2**: 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 de Debye θ_D (K) calculée à partir de la vitesse moyenne du son pour $GeMg_2O_4$ et $GeZn_2O_4$ en utilisant l'approximation LDA et GGA. 69
- Tableau 4.3**: Vitesses d'ondes élastiques anisotropes (en m/s) suivant différentes directions de propagation pour $GeMg_2O_4$ et $GeZn_2O_4$, calculées avec la LDA et La GGA. 70
- Tableau 4.4**: Coefficients de pression de premier ordre α (en GPa^{-1}) des modules élastiques C_{11}, C_{12}, C_{44} et B pour $GeMg_2O_4$ et $GeZn_2O_4$. 71

TABLE DES MATIERES

Remerciements	I
Dédicaces	II
Résumé	III
Abstract	IV
ملخص	V
Nomenclature	VI
Liste des figures	VII
Liste des tableaux	XII
INTRODUCTION GENERALE	
1.1 Introduction	2
1.2 Les composées Spinelles	3
1.3 Les différents types spinelles	4
1.4 Objectif de la mémoire	6
1.5 La structure de la mémoire	7
Bibliographies	8
Première Partie : Cadre Théorique	
Chapitre 1 : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	
1.1 Introduction	13
1.2 Niveau 1: L'approximation de Born – Oppenheimer	14
1.3 Niveau 2 :	14
1.3.1 Approximation de Hartree (électron libre)	14
1.3.2 Approximation de Hartree-Fock	15
1.3.3 Théorie de la fonctionnelle de densité	15
1.3.3.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn	15
1.3.3.2 Approche de Kohn-Sham	17
1.3.3.3 Approximations de la fonctionnelle d'échange et corrélation	21
1.3.3.3.1 L'approximation de la densité locale	22
1.3.3.3.2 L'approximation du gradient généralisé	23
1.4 Niveau 3 : La résolution de l'équation de Schrödinger	24
Bibliographies	26

Chapitre 2 : Méthode des ondes planes augmentées linéarisées

2.1 Introduction	28
2.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)	28
2.3 La méthode LAPW	30
2.3.1 La méthode LAPW régulière	30
2.2.2 La méthode LAPW avec orbitales locales (LAPW+LO)	31
2.4 La méthode LAPW+lo	32
2.4.1 L'ensemble pur de la base APW+lo	32
2.4.2 APW+lo avec les Orbitales Locales (APW+lo+LO)	32
2.5 Présentation du code WIEN2k	33
2.6 Approximations disponibles dans le code WIEN2K	35
Bibliographies	36

Deuxième Partie : Résultats et Discussion

Chapitre 3 : Propriété structurales

3.1 Les détails de calcul	39
3.2 Les propriétés structurales des spinelles	41
3.3 La dépendance du paramètre de réseau de la pression	46
Bibliographies	48

Chapitre 4 : Propriétés élastiques

4.1 Contraintes mécaniques	50
4.1.1 Définition	50
4.1.2 Etat de contraintes particulières	52
4.1.2.a Etat de Contrainte uniaxiale	52
4.1.2.b Etat de Contrainte biaxiale	52
4.1.2.c Etat de Contrainte cisaillement simple	52
4.1.2.d Etat de tension ou compression hydrostatiques	53
4.2 Déformation	53
4.2.1 Déformation	53
4.2.1.a Déformation élastique	53
4.2.1.b Déformation plastique	54

TABLE DES MATIERES

4.2.2 Déformation à une dimension	54
4.2.3 Déformation tridimensionnelle	54
4.3 Elasticité, loi de Hooke des solides isotropes	57
4.4 Loi de Hooke généralisée	60
4.5 Influence des symétries	62
4.6 Relation entre les élasticités et les rigidités	63
4.7 Méthode de calcul	63
4.8 Résultats et discussions	64
4.9 Température de Debye	67
4.10 Vitesses d'ondes élastiques	69
4.11 Effet de la pression sur les C_{ij} et module de compressibilité B	71
Bibliographies	73
Chapitre 5 : Propriétés thermodynamiques	
5.1 Les propriétés thermodynamiques	75
5.2 Le modèle quasi-harmonique de Debye	75
5.3 Etude des propriétés thermodynamiques	78
5.3.1 Paramètre de maille sous température et pression	78
5.3.2 Module de compressibilité	80
5.3.3 Coefficient dilatation thermique	81
5.3.4 La capacité calorifique	82
5.3.4.1 La capacité calorifique à volume constant	83
5.3.4.2 La capacité calorifique à pression constant	84
5.3.5 Température de Debye	85
Bibliographies	87
CONCLUSION GENERALE	
Conclusion générale	89
1. Propriétés structurales	89
2. Propriétés élastiques	89
3. Propriétés thermodynamiques	90

INTRODUCTION

GÉNÉRALE

1.1 Introduction

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 que leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques,...etc. sont bien adaptées aux applications technologiques souhaitées.

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,...etc. 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) [1,2] 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) [3], 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).

1.2 Les composées spinelles

Les composés de formule chimique générale AB_2X_4 (A et B sont des métaux dans l'état oxydation II-III ou II-IV) ou II = Cd, Mg, Mn, Zn, III = Al, Ga, In et IV = Si, Ge, Sn et X est un anion divalent (Oxygène (O) ou un chalcogène (S, Se, Te)). Ces composées forment une large famille (~ 120) appelée: les spinelles. Quand X = O, AB_2O_4 forment une famille appelée: les oxydes spinelles [4]. Quand X=S, Se et Te, AB_2X_4 forment une famille appelée les thiospinelles, selenospinelles et tellurospinelles, respectivement. Le composé spinelle le mieux connu est le $MgAl_2O_4$ (oxyde de magnésium et d'aluminium). C'est une pierre fine utilisée en joaillerie. Celui de couleur rouge a longtemps été confondu avec le rubis (Le rubis est la variété rouge de la famille minérale du corindon), ce qui lui vaut une grande quantité de synonymes. Ses principaux pays producteurs sont le Sri Lanka, la Birmanie et le Tadjikistan. Le nom du spinelle vient du latin *spina*, qui signifie épine, en raison de ses cristaux très pointus. Son nom lui a été donné en 1783 par le minéralogiste Jean Baptiste Louis Rome de Lisle qui a identifié le spinelle comme une gemme différente du rubis et sa découverte marque la naissance de la gemmologie telle que nous la connaissons aujourd'hui.

La structure cristalline du spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg (1915) [5] et Nishikawa (1915) [6]; une description détaillée de cette structure a été donnée par divers auteurs [7-9]. La structure cristallographique du spinelle AB_2O_4 , A étant un cation divalent et B un cation trivalent, 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) [10], décrite par $a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90$. La Figure 1 représente la maille conventionnelle du spinelle $GeMg_2O_4$. Cette maille contient 8 unités formulaires ($Z=8$) (c.-à-d. 8 AB_2O_4 par maille); 32 anions O, 8 cations A et 16 cations B. Les 32 atomes d'oxygènes forment un réseau cubique à faces centrées. Ce réseau cfc définis par les oxygènes contient 32 sites octaédriques, dont 16 (sites $16d$) occupées par les cations B, et 64 sites tétraédriques, dont 8 (sites $8a$) occupées par les cations A. Dans les tables cristallographiques, les coordonnées de chaque site sont données par rapport a deux origines possibles pour la maille [11], selon que celle-ci est prise sur un site tétraédrique occupé (origine en $4\bar{3}m$ (origine 1)), ou sur un site octaédrique vide (origine en $\bar{3}m$ (origine 2)). Ces coordonnées sont listées dans le Tableau 1.

Tableau 1: Les coordonnées des sites octaédriques et tétraédriques cationiques et anioniques dans la structure spinelle AB₂O₄

Site cristallin	Site Wyckoff	Symétrie	Coordonnées (origine en $4\bar{3}m$)	Coordonnées (origine en $\bar{3}m$)
Site cationique tétraédrique (A)	8a	$4\bar{3}m$	0, 0, 0; 1/2, 1/4, 1/4	1/8, 1/8, 1/8; 7/8, 7/8, 7/8
Lacune tétraédrique	8b	$4\bar{3}m$	1/2, 1/2, 1/2; 3/4, 3/4, 3/4	3/8, 3/8, 3/8; 5/8, 5/8, 5/8
Site cationique octaédrique (B)	16d	$\bar{3}m$	5/8, 5/8, 5/8; 5/8, 7/8, 7/8 7/8, 5/8, 7/8 ; 7/8, 7/8, 5/8	1/2, 1/2, 1/2; 1/2, 1/4, 1/4 1/4, 1/2, 1/4; 1/4, 1/4, 1/2
Lacune octaédrique	16c	$\bar{3}m$	1/8, 1/8, 1/8 ; 1/8, 3/8, 3/8 ; 3/8, 1/8, 3/8 ; 3/8, 3/8, 1/8	0, 0, 0; 0, 1/4, 1/4 1/4, 0, 1/4; 1/4, 1/4, 0
Site anionique	32e	$\bar{3}m$	$u, u, u; u, -u, -u ;$ $-u, u, -u ; -u, -u, u ;$ $1/4- u, 1/4 - u, 1/4 - u ;$ $1/4 + u, 1/4 + u, 1/4 - u ;$ $1/4 + u, 1/4 - u, 1/4 + u ;$ $1/4-u, 1/4+u, 1/4+u$	$u, u, u; -u, -u, -u ;$ $u, 1/4- u, 1/4 - u ;$ $1/4 - u, u, 1/4 - u ;$ $1/4 - u, 1/4 - u, u ;$ $-u, 3/4+u, 3/4 + u ;$ $3/4 + u, -u, 3/4 + -u ;$ $3/4 + u, 3/4 + u, u$

1.3 Les différents types spinelles

Il existe deux formes différentes de spinelles AB₂O₄ selon le type d'occupation des sites octaédriques et tétraédriques de la structure. Dans la structure spinelle dite directe, les cations A²⁺ occupent 1/8 des sites tétraédriques (T_d) du réseau cfc tandis les cations trivalents B³⁺ occupent la moitié des sites octaédriques (O_h). La formule générale de ce composé peut être écrite de la manière suivante: $[A_{T_d}^{2+}][B_{O_h}^{3+}]_2[O^{2-}]_4$. Expérimentalement, il est également observé une structure spinelle inverse dans laquelle la moitié des cations B³⁺ sont intervertis avec les cations A²⁺. Dans ce cas, la maille élémentaire est octuple par rapport à la spinelle directe et la formule générale peut s'écrire: $[B_{T_d}^{3+}][A_{O_h}^{2+}B_{O_h}^{3+}][O^{2-}]_4$.

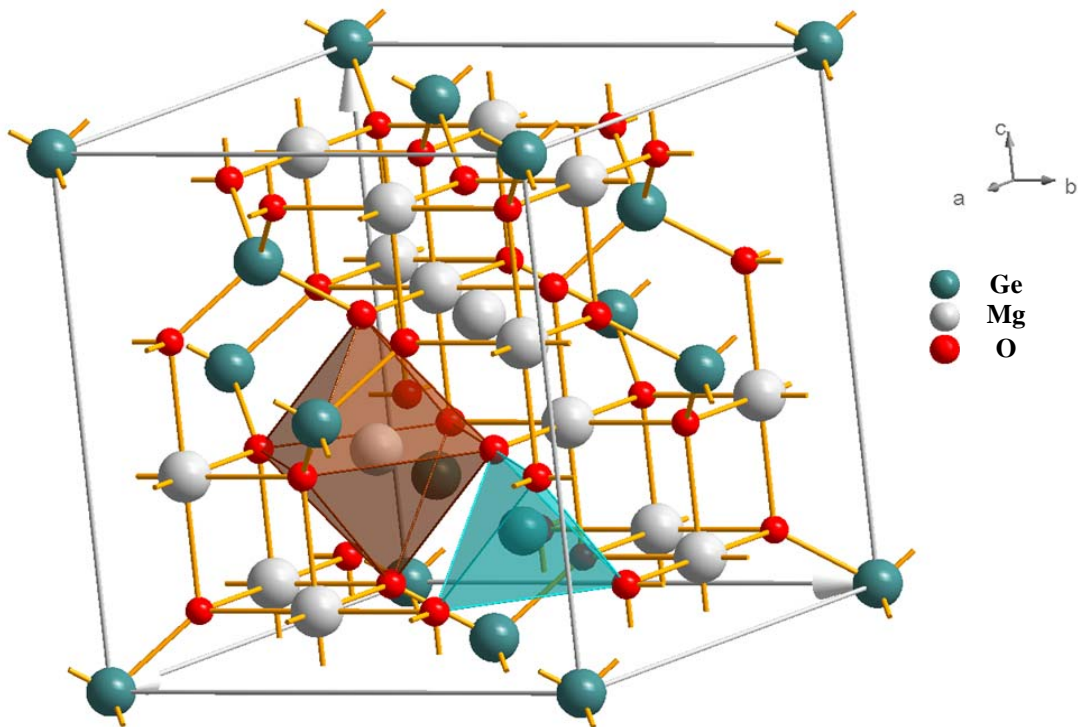


Figure 1: La maille conventionnelle du spinelle GeMg_2O_4 . L'atome de **Ge** est entouré par quatre d'atomes **O**. L'atome **Mg** est entouré par six d'atomes **O**.

La maille conventionnelle des spinelles directs AB_2O_4 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 conventionnelle est positionné au centre d'inversion $\bar{3}m$. Par contre si l'origine de la cellule conventionnelle se situe au $4\bar{3}m$, le u sera compris entre 0,365 et 0,4 [12]. Les anions s'écartent de la position idéale (0,25 pour l'origine 2 et 0,375 pour l'origine 1) suivant la direction $\langle 111 \rangle$; outre la position des atomes d'oxygènes, le paramètre u sert donc également à quantifier la distorsion du réseau.

Les spinelles AB_2O_4 possèdent des propriétés physiques diverses: magnétisme, optique, semiconductivité, ferroélectricité, supraconductivité...etc. [13,14] qui les rendent des potentiels candidats pour de nombreuses applications technologiques. 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 de cobalt), les aimants naturels (Fe_3O_4) et plus largement les ferrites (MFe_2O_4 , M étant un métal divalent quelconque) [15]. Les spinelles sont caractérisés par une grande transmissibilité dans le spectre visible et par leurs excellentes propriétés électriques en particulier lorsqu'ils sont sous forme de couches

minces. Ils sont des semi-conducteurs de large gap ce que les privilège pour des applications dans de nombreux dispositifs tels que les piles solaires, les affichages à panneau plat, les circuits invisibles de sécurité [16-19]. Ils ont aussi des applications dans la géophysique [20-22].

A cause de leurs intéressantes propriétés, les spinelles GeX_2O_4 ($X=\text{Mg}$, Zn et Cd) ont été le sujet de nombreuses recherches expérimentales et théoriques, en se concentrant sur les propriétés structurales [23–27], électroniques [28–30], mécaniques [24–26, 31–33] et optiques [34–40]. ils sont caractérisés par plusieurs propriétés souhaitables, par ex. un point de fusion élevé, haute réflectivité haute résistance, résistivité chimiques des températures élevées et faible électricité perte [39, 41] qui les rendent candidats à de nombreuses applications en géophysique, le magnétisme, la catalyse et l'environnement [42-46]. Dans ce contexte, Bouhemadou [47] ont examiné les propriétés structurales, électroniques, et élastiques des oxydes spinelles GeX_2O_4 ($X = \text{Mg}$, Zn , Cd) en utilisant la méthode du pseudopotentiel onde plan (*PP-PW: Pseudopotential Plane-Wave*); et la LDA pour terme d'échange et de corrélation dans le cadre de la DFT.

1.4 Objectif de la mémoire

En raison de l'évolution de la puissance de calcul des nouveaux ordinateurs et l'existence de méthodes *ab-initio* très sophistiquées pour le calcul des structures électroniques, il est devenu possible de calculer la structure électronique d'un cristal avec une haute précision sans aucun besoin de données empiriques. Aujourd'hui, il est possible non seulement d'expliquer les propriétés déjà connues d'un matériau donné, mais aussi de les prédire avant même de les mesurer expérimentalement. La recherche de nouveaux matériaux ayant de nouvelles propriétés pour des applications technologiques est devenue ces dernières années un enjeu crucial et un accent de l'industrie. Le présent travail est une contribution dans ce domaine de recherche fructueuse.

Les objectifs principaux du travail de recherche mené au cours de la préparation de cette mémoire de master, réalisé au sein du l'Université Mohamed BOUDIAF - M'sila, sous la direction du monsieur le Professeur ALLALI Djamel, sont:

(i) L'amélioration des données existantes concernant les propriétés structurales et élastiques des oxydes spinelles GeMg_2O_4 et GeZn_2O_4 .

(ii) les effets de la pression hydrostatique sur les propriétés structurales et élastiques et les effets de la température et la pression sur le paramètre du réseau cristallin (a), le module de compressibilité (B), le coefficient d'expansion thermique (α), les capacités calorifiques (C_V et C_P) et la température de Débye (θ_D).

Les paramètres structurels, incluant le paramètre du réseau (a), le module de compressibilité (B) et sa dérivée par rapport à la pression (B') et le paramètre interne (u) de l'atome d'oxygène, des composés considérés sont calculés en utilisant la LDA [48] et la GGA-PBE [49] pour modéliser le potentiel d'échange-corrélation. Les constantes élastiques C_{ij} et les propriétés liées des matériaux GeX_2O_4 ($X = \text{Mg}$ et Zn) sont numériquement évalués via la méthode de Mehl [50]. Les évolutions du paramètre du réseau cristallin (a), le module de compressibilité (B), le coefficient d'expansion thermique (α), les capacités calorifiques (C_V et C_P) et la température de Débye (θ_D) en fonction de la température dans la plage 0-1600K et la pression dans la plage 0-30 GPa sont calculées en utilisant le modèle quasi harmonique de Debye implémenté dans le programme GIBBS [51]. Les résultats de la présente étude sont comparés avec les données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature scientifique pour tester la fiabilité de nos résultats.

1.5 La Structure de la mémoire

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

- La première partie est consacrée aux fondements du cadre théorique de nos calculs; elle est composée de deux chapitres. Le premier est destiné aux fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et ses approximations; 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*), dans de le cadre de la DFT, implémentée dans le code Wien2K [52].
- La deuxième partie expose nos résultats (en utilisant les méthodes décrites dans la première partie), leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature scientifique. Cette partie regroupent les chapitres 3, 4 et 5,. Le troisième chapitre est destiné à l'étude des propriétés structurales des composés GeMg_2O_4 et GeZn_2O_4 . Le quatrième chapitre est consacré à l'étude des propriétés mécaniques. Le dernier chapitre est dédié aux résultats des calculs des propriétés thermodynamiques des composés GeMg_2O_4 et GeZn_2O_4 . Finalement, nous terminerons par une conclusion générale qui résume les principaux marquants résultats de ce travail.

Bibliographies

- [1] L.H. Thomas. Proc. Cambridge Philos. Soc 23 (1928) 542.
- [2] E. Fermi. Zeitschrift. für. Physik. 48 (1928) 73.
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B. 136 (1964) 684.
- [4] P. Garcia Casado, I. Rasines, J. Solid. State. Chem. 52 (1984) 187.
- [5] W. H. Bragg, Nature. 95 (1915) 561.
- [6] S. Nishikawa, Proc, Tokyo Math. Phys. Soc. 8 (1915) 199.
- [7] D.W. Richerson, *Modern Ceramic Engineering Properties, Processing, and Use in Design* (2^{end} Ed. The University of Utab (1992)).
- [8] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, *Introduction To Ceramics* (2^{end} Ed. New York, Wiley, (1976)).
- [9] G. Aliprandi, M.A Porfirioni, D. Beruto, *Matériaux Réfractaires et Céramiques techniques* (Septima, Paris (1996)).
- [10] J. Wittlinger, S. Werner, H. Schulz, Acta. Crystallogr. Sect. B. Struct. Sci. 54 (1998) 714.
- [11] K.E. Sickafus, J.M. Wills, N.W Grimes, J. Am. Ceram. Soc. 82 (2004) 3279.
- [12] S.M. Hosseini, Phys. Stat. Sol.b. 245 (2008) 2800.
- [13] D.C. Johnston, H. Prakash, W.H. Zachariasen, R. Viswanathan, Mater. Res. Bull. 8 (1973) 777.
- [14] R.W. McCallum, D.C. Johnston, C.A. Luengo, M.B. Maples, J. Low Temp. Phys. 25 (1976) 177.
- [15] Encyclopédie Universalis, rubrique Ferrite.
- [16] D.L. Young, H. Moutinho, Y. Yan, T.J. Coutts, J. Appl. Phys. 92 (2002) 310.
- [17] R.G. Gordon, MRS Bull. 25 (2000) 52.
- [18] Z. Yan, H. Takei, J. Cryst. Growth 71 (1997) 131.
- [19] D.R. Kammler, T.O. Mason, D.L. Young, T.J. Coutts, D. Ko, K.R. Poeppelmeier, D.L. Williamson, J. Appl. Phys. 90 (2001) 5979.
- [20] R.J. Hill, G.R. Craig, G.V. Gibbs, Phys. Chem. Minerals 4 (1979) 317.
- [21] D.L. Anderson, Science 223 (1984) 374.
- [22] Y.M. Chiang, W.D. Kingery, J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989) 271.
- [23] S.H. Wei, S.B. Zhang, Phys. Rev. B 63 (2001) 045112.
- [24] A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zerarga, Eur. Phys. J. B. 56 (2007) 1.
- [25] A. Bouhemadou, R. Khenata, Phys. Lett. A. 360 (2006) 339.
- [26] A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zerarga, Comput. Mat. Sci. 39 (2007) 709.

- [27] A. Bouhemadou, R. Khenata, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 15 (2007) 787.
- [28] D. Mo Shang, W.Y. Ching, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 16555.
- [29] R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Rérat, Ali H. Reshak, Y. Al-Douri, B. Bouhafs, *Phys. Lett. A* 344 (2005) 271.
- [30] Xu. Yong-Nian, W.Y. Ching, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 4461.
- [31] A. Wanner, *Mater. Sci. Eng. A* 248 (1998) 35.
- [32] A. Martin Pandàs, Aurora Costales, M.A. Blanco, J.M. Recio, Victor Luaña, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 13970.
- [33] C. Aksel, B. Rand, F.L. Riley, P.D. Warren, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 745.
- [34] P. Thibaudeau, F. Gervais, *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002) 3543.
- [35] A. Ibarra, R. Vila, F.A. Garner, *J. Nucl. Mater.* 233 (1996) 1336.
- [36] I.V. Afanasyev-Charkin, D.W. Cooke, V.T. Gritsyna, M. Ishimaru, K.E. Sickafus *Vacuum* 58 (2000) 2.
- [37] T. Suzuki, G.S. Murugan, Y. Ohishi, *J. Lumin.* 113 (2005) 265.
- [38] R. Khenata, H. Baltache, M. Sahnoun, A. Bouhemadou, B. Bouhafs, M. Rérat *J. Algerian Adv. Mater.* 3 (2006)171.
- [39] J.M. Leger, J. Haines, M. Schmidt, J.P. Petitet, A.S. Pereira, J. Jordana, *A.H Nature* 383 (1996) 401.
- [40] A. Bouhemadou, R. Khenata, D. Rached, F. Zerarga, M. Maamache, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 38 (2007) 203.
- [41] W. Jones, L. Miles, *J. Proc. Br. Ceram. Soc.* 19 (1971)161.
- [42] A. Govindaraj, E. Flahaut, C. Laurent, A. Peigney, A. Rousset, Rao C N R *J. Mater. Res.* 14 (1999) 2567.
- [43] G. Gusmano, G. Montesperelli, E. Traversa, G. Mattogno, *J. Am. Ceram. Soc.* 6 (1993) 743.
- [44] N.J. Van der Laag, *Environmental effects on the fracture of oxide ceramics* (Doctoral (Thesis Technical University, Eindhoven (2002)).
- [45] T. Irifune, K. Fujino, E. Ohtani, *Nature* 349 (1991) 409.
- [46] R.J. Hill, J.R. Graig, G.V. Gibbs, *Phys. Chem. Miner.* 4 (1979) 317.
- [47] A. Bouhemadou, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **16** (2008) 055007.
- [48] J.P. Perdew, Y. Wang, *phys Rev. B.* 45 (1992) 13244.
- [49] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev.Let.*77 (1996) 3865.
- [50] M. Mehl, *J. Phys. Rev. B.* 47 (1933) 2493.

[51] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57.

[52] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001.

PREMIERE PARTIE

CADRE THEORIQUE

CHAPITRE 1

THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ

1.1 Introduction

Un solide est une collection de particules chargées positivement (les noyaux) et de particules chargées négativement (les électrons) qui en interaction électromagnétique mutuelle. Les propriétés physiques et chimiques du solide dépendent étroitement de la dynamique de ces particules. La dynamique de ces particules est régit par les lois de la mécanique quantique. Une description complète d'un système quantique requiert le calcul de la fonction d'onde, et ceci peut être obtenu par la résolution de l'équation de Schrödinger

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1.1)$$

Où \hat{H} , E et ψ sont, respectivement, l'hamiltonien, l'énergie totale et la fonction d'onde totale du système. L'Hamiltonien exact du cristal \hat{H} (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_e \quad (1.2)$$

\hat{T}_n est l'énergie cinétique des noyaux, \hat{V}_{nn} est l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux, \hat{V}_{ne} est l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons, \hat{V}_{ee} est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et l'énergie cinétique des électrons.

Pour un système possédant N noyaux, le problème à traiter est un problème à $(N+1)Z$ particules en interaction électromagnétique, ce qui implique la présence de $3(N+1)Z$ variables (dans le cas où les atomes sont identiques). Comme il y'a près de 5×10^{22} atomes dans 1 cm^3 , en posant $Z = 14$ le nombre de variables sera égal à 2×10^{24} [1]. La complexité de ce problème serait trop importante pour qu'elle puisse être résolue sans recours à des simplifications supplémentaires.

Les trois principaux niveaux de simplification sont généralement:

1. L'approximation de Born-Oppenheimer (premier niveau d'approximation).
2. L'approximation de Hartree-Fock ou le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (deuxième niveau d'approximation).
3. Les approximations inhérentes à la résolution des équations (troisième niveau d'approximation)

1.2 Niveau 1: Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [2] tient compte de ce que la masse du noyau est approximativement de 10^3 à 10^4 fois plus grande que celle de l'électron, donc leur inertie est plus grande, ce qui conduit à une différence remarquable de vitesse : le noyau est plus lent que l'électron. Tenant compte de cette observation on peut faire l'hypothèse que les noyaux sont immobiles lorsqu'on s'intéresse aux mouvements instantanés des électrons. En adoptant cette hypothèse l'équation 1.2 sera simplifiée puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle et l'énergie d'interaction entre les noyaux devient constante que l'on peut choisir comme origine des énergies ($\hat{T}_n = 0$ et $\hat{V}_{nn} = 0$). Tenant compte de cette simplification, l'Hamiltonien du système devient:

$$\hat{H} = \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_e \quad (1.3)$$

Le problème est maintenant plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre à cause de l'interaction d'un nombre élevé d'électrons entre eux-mêmes \hat{V}_{ee} . Le développement d'autres approximations s'avère indispensable pour résoudre ce problème.

1.3 Niveau 2

1.3.1 Approximation de Hartree (électron libre)

Historiquement, la première solution approchée de l'équation (1.3) est obtenue par Hartree en 1928 [3]. En supposant que les électrons ne ressentent qu'un potentiel moyen résultant de l'ensemble de leurs voisins. Cette approximation réduit le problème de N électrons en interaction à un système d'électron unique,

L'approximation de *Hartree* consiste à chercher les fonctions propres de \hat{H} sous la forme approchée:

$$\Psi_{\text{approchée}} = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_N(\vec{r}_N) \quad (1.4)$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse des électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte de spin. Ceci a deux conséquences importantes:

- La répulsion coulombienne totale \hat{V}_{ee} du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

1.3.2 Approximation de Hartree-Fock

Une approximation dite Hartree-Fock a été élaborée dans les années 1930 [4], et a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. La fonction d'onde ψ est exprimée à l'aide d'un déterminant de Slater. L'énergie d'échange est traitée de manière exacte et l'énergie de corrélation n'est introduite que dans les versions les plus évoluées.

1.3.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) est une méthode de calcul de la structure électronique dans laquelle la densité électronique $\rho(\vec{r})$ occupe la place centrale au lieu de la fonction d'onde à N corps comme c'est le cas dans la méthode Hartree-Fock. Le principe fondamental de cette théorie c'est que toutes les propriétés d'un système à plusieurs particules en interaction peuvent être considérées comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$ et aussi l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation sont toutes deux introduites dans le calcul de manière approchée. C'est en fait une idée ancienne à vu le jour dans les travaux de Thomas [5] et Fermi [6] à la fin des années 1920, mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de Hohenberg et Kohn [7] d'une part et Kohn et Sham [8] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la DFT que l'on utilise aujourd'hui.

1.3.3.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

✓ Théorème 1

La densité comme une variable de base: L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(\vec{r})$ pour un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ donné.

Hohenberg et Kohn ont montré [7] qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ et la densité électronique $\rho(\vec{r})$ permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la deuxième. Par conséquent, ***l'énergie totale du système***

à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit :

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (1.5)$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation qui lui a été donnée. Ceci diffère de la méthode *Hartree-Fock*, dans laquelle l'énergie totale du système est fonctionnelle de la fonction d'onde. Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien du système. Ainsi, en connaissant la densité électronique, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé et à travers cet hamiltonien, les différentes propriétés du matériau peuvent être calculées.

✓ Théorème 2

Le principe variationnel: La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental.

Hohenberg et Kohn ont montré que : **pour un potentiel $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ et un nombre d'électrons N donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(\vec{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$**

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (1.6)$$

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

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r \quad (1.7)$$

où $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ représente le potentiel externe agissant sur les particules et $F[\rho(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de *Hohenberg et Kohn*, avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad (1.8)$$

La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel. Malheureusement, le théorème de *Hohenberg et Kohn* ne donne aucune indication de la forme de $F[\rho(\vec{r})]$.

1.3.3.2 Approche de Kohn-Sham

Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique, THOMAS et FERMI avaient déjà essayé d'exprimer l'énergie totale en fonction de la densité [5,6]. Le point faible de cette démarche résidait cependant dans l'expression de l'énergie cinétique en l'absence d'orbitales, il ne leur permettait pas d'atteindre une précision satisfaisante. Après une quarantaine d'année d'efforts, c'est finalement l'approche de *Kohn et Sham* [8] qui s'est imposée, car le seul terme qu'elle laisse indéterminé est le plus petit de l'énergie totale : le terme d'échange-corrélation. L'idée de base du théorème de Kohn-Sham consiste à remplacer un système réel interactif en un système fictif non interactif. Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions *non interactifs* placés dans un *potentiel effectif* et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif (*Figure 1.1*).

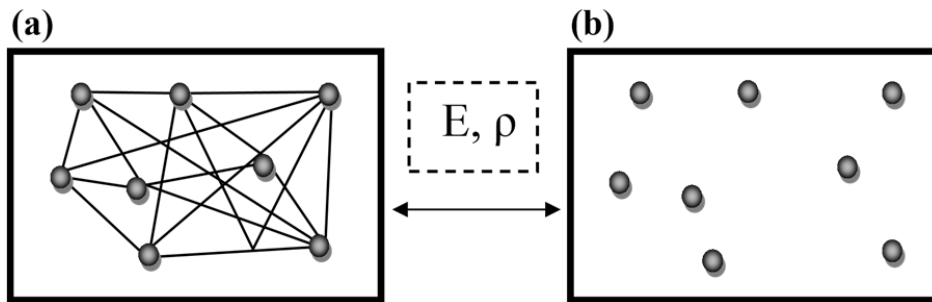


Figure 1.1:(a) système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle; (b) système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel.

Pour ce système fictif, les théorèmes de *Hohenberg et Kohn* s'appliquent également. La *fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn* $F[\rho(\vec{r})]$ pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante:

$$F[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (1.9)$$

où :

$T_0[\rho(\vec{r})]$: est l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant,

$E_H[\rho(\vec{r})]$: désigne le terme de *Hartree* (l'interaction de *Coulomb* classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge),

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$: est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction inter électronique appelée *énergie d'échange-corrélation*

$V_{ext}[\rho(\vec{r})]$: inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le terme de *Hartree* et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de *Hartree* sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

L'équation de *Schrödinger* à résoudre dans le cadre de l'approche de *Kohn* et *Sham* est de la forme:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \hat{V}_{eff}(\vec{r}) \right] |\Phi_i(\vec{r})\rangle = \epsilon_i |\Phi_i(\vec{r})\rangle \quad (i=1, \dots, N) \quad (1.10)$$

où le potentiel effectif est de la forme :

$$\hat{V}_{eff} = \hat{V}_{ex} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{xc} \quad (1.11)$$

Le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (1.12)$$

et la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Phi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.13)$$

Les équations (1.10) correspondent aux équations de *Kohn* et *Sham* et doivent être résolues de façon autocohérente, *i.e.* en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel $\hat{V}_{eff}(\vec{r})$

est obtenu pour lequel l'équation (1.10) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé.

Ce processus est répété de façon autocohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, *i.e.* jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (correspondant au critère de convergence fixé).

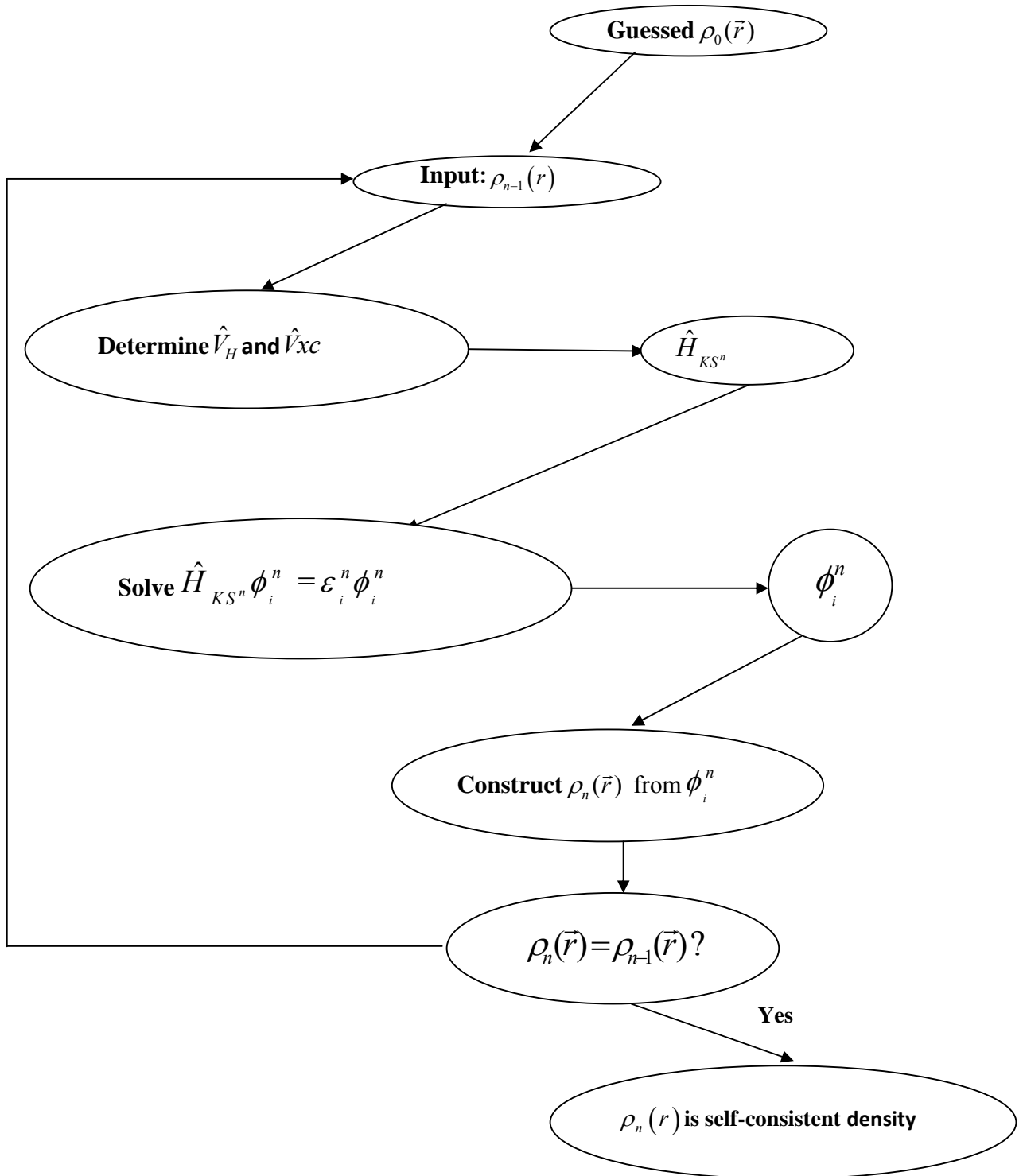


Figure1.2 : Organigramme pour la solution itérative des équations Kohn-Sham

1.3.3.3 Approximations de la fonctionnelle d'échange et corrélation

De nombreuses approximations ont été développées pour E_{XC} , puisque l'expression exacte de cette formule n'est pas encore trouvée. En effet, cette fonctionnelle rassemble toutes les difficultés des problèmes à plusieurs corps. La forme de cette fonctionnelle d'échange et de corrélation fixe la qualité du calcul en DFT, pourtant il n'y a pas de règle stricte concernant l'adéquation d'une fonctionnelle d'échange et de corrélation à un édifice chimique.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories :

L'effet d'échange

Encore appelé corrélation de Fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de *Hartree-Fock* [4] le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde Ψ .

La corrélation de coulomb

Elle est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$. Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de *Hartree-Fock*.

La correction de self-interaction

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de self-interaction, qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

La fonctionnelle d'échange-corrélation doit tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

1.3.3.3.1 L'approximation de la densité locale

Dans l'approximation de la densité locale (LDA: *Local Density Approximation*), il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme. Ce qui revient à effectuer les deux hypothèses suivantes :

- Les effets d'échange –corrélation sont dominés par la densité située au point \vec{r} .
- La densité $\rho(\mathbf{r})$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de \vec{r} .

Cette approximation consiste donc à considérer que la contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme. Dans l'approximation LDA l'énergie d'échange-corrélation peut être écrite sous la forme:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\mathbf{r} \quad (1.14)$$

dans laquelle $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme. A partir de $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$, le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}^{LDA}(\vec{r})$ peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation:

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (1.15)$$

Pour les systèmes magnétiques, le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit être alors étendue à l'*Approximation de la Densité Locale de Spin* (LSDA : *Local Spin Density Approximation*), où l'énergie d'échange et corrélation est la fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\mathbf{r} \quad (1.16)$$

La LDA suppose que la fonctionnelle $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ est purement local. Cette énergie est divisée en deux termes:

$$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \epsilon_x[\rho(\vec{r})] + \epsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (1.17)$$

où: $\epsilon_x[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et $\epsilon_c[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie de corrélation. L'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniforme est donnée, en $\rho^{1/3}$ par la formule de *Dirac-Fermi* et définie, en unités atomiques comme suit:

$$\epsilon_x^{LDA}[\rho(r)] = -0.4581/r_s \quad (1.18)$$

Avec $\rho = (4\pi r_s^3 / 3)^{-1}$.

Le terme de corrélation a été estimé en premier par *Wigner* par:

$$\epsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad (1.19)$$

Par ailleurs, l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons libres a été modélisée par *Ceperley et Alder* [9], et a été donnée par *Perdew et Zunger* [10] par:

$$\epsilon_c[\rho(\vec{r})] = \frac{-0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s} \quad r_s > 1 \quad (1.20)$$

$$\epsilon_c[\rho(\vec{r})] = -0.048 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116r_s + 0.002r_s \ln r_s \quad r_s < 1 \quad (1.21)$$

Il existe d'autres paramétrisations pour l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons homogène dont celles de *Kohn et Sham* [7], *Hedin et Lundqvist* [11] et *Perdew et Wang* [12].

Puisque la LDA est définie à partir d'un gaz homogène d'électrons, on pourrait s'attendre à ce qu'elle ne donne de bons résultats que pour les systèmes ayant une densité électronique qui varie lentement. Cependant, l'applicabilité de la LDA va au-delà, et elle a produit de bons résultats pour des systèmes ayant une densité inhomogène. L'expérience a montré que la LDA est plus performante que l'approximation de Hartree-Fock [13].

Typiquement, les calculs utilisant la LDA conduisent à des énergies de liaisons trop élevées. Il en découle des longueurs de liaisons trop courtes, des paramètres de maille trop petits, des modules d'incompressibilité trop grands.

1.3.3.3.2 L'approximation du gradient généralisé

Une première étape réalisée dans l'objectif d'améliorer le traitement de l'énergie d'échange-corrélation consiste à rendre la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $|\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|$. Grâce à cette modification, la fonctionnelle $\Phi_m(\vec{r})$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons. En revanche, les fonctionnelles GGA ne peuvent pas être considérées comme des méthodes non locales étant donné qu'elles dépendent uniquement de la densité (et de ses dérivées premières) en un point donné (r) et non d'un volume d'espace comme c'est le cas par exemple de l'énergie d'échange

de Hartree-Fock. Cette propriété non-locale ne sera atteinte que par d'autres catégories de la fonctionnelles.

Dans le formalisme de la GGA, la contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Cette définition de la fonctionnelle GGA implique qu'elle soit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3r \quad (1.22)$$

où $\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA [14, 15] permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90.

En revanche, en raison de son caractère local, la GGA ne parvient pas à traiter correctement les systèmes caractérisés par des interactions de Van der Waals, liées à des corrélations de longue portée.

On trouve différentes paramétrisations pour la GGA dont celles de *Perdew et al* (1991) [16] et *Perdew et al* (1996) [17] et les versions les plus utilisées sont celles de *Perdew et Wang* [18] et *Perdew* [19].

1.4 Niveau 3: La résolution de l'équation de Schrödinger

La résolution de l'équation de Kohn-Sham ne se fait pas d'une façon directe, ce qui nous oblige à la décrire dans une base finie de fonctions ϕ_p^b selon:

$$\phi_m = \sum_{p=1}^p c_p^m \phi_p^b \quad (1.23)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger consiste alors à déterminer les coefficients C_p^m nécessaires pour exprimer $\phi_m(\vec{r})$ dans une base de données ϕ_p^b . Cette procédure constitue le

troisième niveau d'approximation utilisé pour obtenir un traitement exploitable d'un point de vue pratique des fondements de ces théories. En effet, les fonctions d'onde appartiennent à l'espace des fonctions qui possède une dimension P infinie. Par conséquent, P dans l'équation (1.23) est en tout rigueur infini. De ce fait, une base finie ne pourra jamais décrire de façon exacte $\phi_m(\vec{r})$. En revanche, l'optimisation d'un calcul de chimie quantique consiste à rechercher la base permettant de se rapprocher le plus possible de $\phi_m(\vec{r})$. Ayant choisi une base et de ce fait, une valeur finie de P , l'équation de Schrödinger (1.10) peut être transformée sous la forme séculaire:

$$\begin{bmatrix} \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \langle \phi_i^b | \hat{H}_{sp} | \phi_j^b \rangle - \varepsilon_m \langle \phi_i^b | \phi_j^b \rangle & \vdots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1^m \\ \vdots \\ c_p^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (1.24)$$

Dans laquelle on peut identifier les éléments de matrice de l'hamiltonien mono-particule et les éléments de la matrice de recouvrement:

$$(H_{ij} - \varepsilon_m S_{ij}) C_p^m = 0 \quad (1.25)$$

où $H_{ij} = \langle \phi_i^b | \hat{H} | \phi_j^b \rangle$ et $S_{ij} = \langle \phi_i^b | \phi_j^b \rangle$ représentent respectivement les matrices hamiltonienne et de recouvrement.

Pour un solide, ces équations doivent être résolues pour chaque point k dans la zone de Brillouin irréductible. Ce système d'équations séculaires est linéaire vis-à-vis de l'énergie. Il constitue un problème de détermination des valeurs propres S_m et des fonctions propres $\phi_i^k(\vec{r})$ que l'on connaît bien dans le cadre de la théorie Hartree-Fock, et est couramment résolu à partir de méthodes numériques standard.

Les critères qualifiant une base sont, son efficacité, sa simplicité et son exactitude. Ces trois grandes caractéristiques vont se trouver dans:

- Le nombre de fonctions de base nécessaire pour atteindre la convergence.
- Le fait que la base favorise plus certaines régions de l'espace que d'autres (en étant par exemple plus flexible près des noyaux).
- La difficulté de calculer les éléments de matrice de différents opérateurs.
- La difficulté d'améliorer ou non la base par l'ajout arbitraire de fonction de même type.

Bibliographies

- [1] P. Kiréev, *la physique des semi-conducteurs*, Edition Mir, Moscou (1979).
- [2] M. Born, J.R.Oppenheimer, Zur quantentheorie der Molekeln, Ann. Phys. 84 (1927) 45.
- [3] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24 (1928) 89.
- [4] V. Fock, Z. Phys. 61 (1930) 126; 62(1930) 795.
- [5] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23 (1927) 542.
- [6] E. Fermi, Z. Phys. 48 (1928) 73.
- [7] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B. 136 (1964) 864.
- [8] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A. 140 (1965) 1133.
- [9] D.M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. B 23 (1980) 5048.
- [10] J.P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B. 23 (1981) 5048.
- [11] L. Hedin, B. Lundqvist, J. Phys. C. 4 (1971) 2064.
- [12] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B. 45 (1992) 13244.
- [13] M.C. Holthausen, W.Koch. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wileyvch, Weinheim (Allemagne). 2000.
- [14] K. Burke, J.P. Perdew, M. Ernzerhof, J. Chem. Phys. 109(1998) 3760.
- [15] J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, Phys. Rev. B. 54 (1996) 16533.
- [16] J.P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev.B. 43(1992) 6671.
- [17] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [18] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B. 33(1986) 8800.
- [19] J.P. Perdew, *Electronic Structure of Solids*, Academie Verlag, Berlin. 11(1991).

CHAPITRE 2

ONDES PLANES AUGMENTÉES

LINÉARISÉES

(FP-LAPW)

2.1 Introduction

Dans cette thèse, l'étude des propriétés structurales, élastiques et thermodynamique a été réalisée en utilisant le code *WIEN2k* [1], qui est une implémentation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la DFT [2]. La méthode LAPW est un système de calcul très précis pour l'étude de la structure électronique des cristaux. Elle se caractérise par l'utilisation d'un ensemble de fonctions de base particulièrement adaptée au problème. Cette méthode est essentiellement dérivée de l'approche des ondes planes augmentées (APW) de Slater [3, 4] (1937), avant d'entamer la méthode FP-LAPW, nous rappelons brièvement la méthode APW.

2.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Les idées qui mènent à la base APW sont très semblables à ce qui nous fait d'introduire le pseudopotentiel. Dans la région, loin des noyaux, les électrons sont plus ou moins «libres». Les électrons libres sont décrits par des ondes planes. A proximité des noyaux, les électrons se comportent tout à fait comme s'ils étaient dans un atome libre, et ils pourraient être décrits de manière plus efficace par des fonctions pseudo-atomiques. L'espace est donc divisé en deux régions: autour de chaque atome, une sphère de rayon R_α est dessinée (appelée S_α). Une telle sphère est souvent appelée « une sphère Muffin-tin » et la partie de l'espace occupé par les sphères est appelée « la région Muffin-tin ». L'espace restant en dehors des sphères est appelé la région interstitielle (appelons le I). Une onde plane augmentée (APW) utilisée dans l'expansion de $\Psi_{\vec{k}}^{\vec{K}}$ est définie comme suit:

$$\Psi_{\vec{k}}^{\vec{K}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(\vec{r}', E) y_l^m(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}) & \vec{r} \in I \end{cases} \quad (2.1)$$

où \vec{k} est un vecteur de l'espace réciproque décrivant dans la zone de Brillouin du système, \vec{K} est un vecteur du réseau réciproque et V est le volume de la cellule unitaire, \vec{r} est la position de l'électron par rapport à l'origine du système de coordonnées, \vec{r}_α est la position du centre de la sphère muffin-tin S_α , $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_\alpha$ est la position de l'électron à l'intérieure de la sphère par rapport au centre de celle-ci telle, les y_l^m sont des harmoniques sphériques et les $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ sont les

coefficients du développement en harmoniques sphériques. La fonction u_l^α est une solution régulière de la partie radiale de l'équation de Schrödinger pour un atome libre α :

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

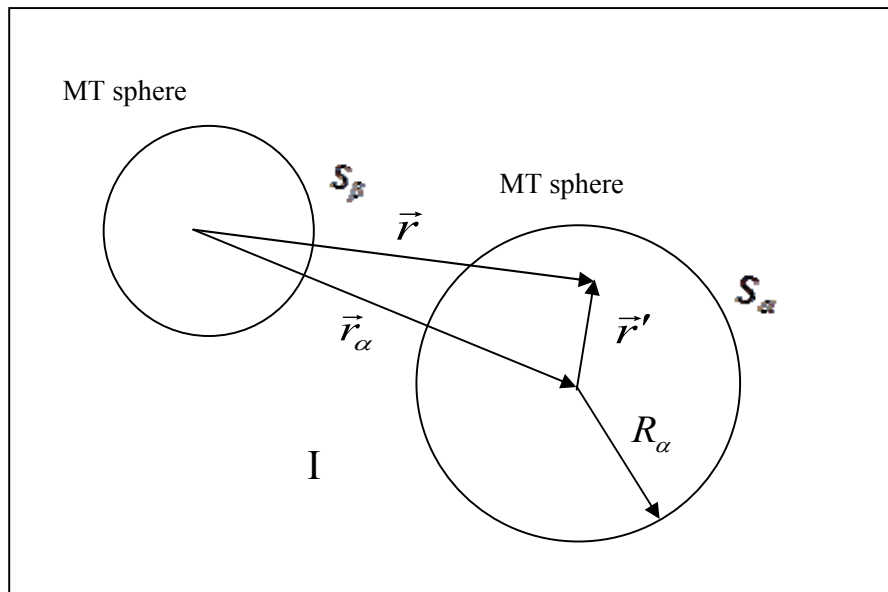


Figure 2.1: Schéma de la division de la maille unité en sphères atomiques (région des sphères muffin-tin) et en région interstitielle (région I) pour le cas de deux atomes.

L'utilisation de ces fonctions a été motivée par le fait que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant et les fonctions radiales sont des solutions dans un potentiel sphérique. cette approximation au potentiel s'appelle "Muffin-tin" (MT) et les résultats sont très bons pour les matériaux compacts comme la fcc et le hcp.

Pour un atome libre réel, les conditions aux limites telles que $u_l^\alpha(r, E)$ s'annule quand r tend vers l'infini, limitant ainsi le nombre d'énergies E pour lesquelles une solution u_l^α peut être trouvée. Mais comme ces conditions aux limites ne s'appliquent pas pour le cas du cristal, nous pouvons trouver une solution numérique pour n'importe quelle E .

2.3 La méthode LAPW

2.3.1 La méthode LAPW régulière

La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction $u_l^\alpha(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (2.3). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $u_l^\alpha(r, E)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [5] et par Andersen [6]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Psi_{\vec{k}}^{\bar{K}}(\vec{r})$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $u_l^\alpha(r, E)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{u}_l^\alpha(r, E)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

La fonction radiale $u_l^\alpha(r, E)$ est calculée pour l'énergie E_0 puis un développement de Taylor est effectué non loin de cette énergie.

$$u_l^\alpha(r', \varepsilon_k^n) = u_l^\alpha(r', E_0) + (E_0 - \varepsilon_k^n) \underbrace{\frac{\partial u_l^\alpha(r', E)}{\partial E}}_{\dot{u}_l^\alpha(r', E_0)} + 0 (E_0 - \varepsilon_k^n)^2 \quad (2.3)$$

En remplacement u_l^α , par son développement du premier ordre vis-à-vis l'énergie E_0 , dans l'équation (2.1) nous obtenons :

$$\Psi_{\vec{k}}^{\bar{K}}(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\bar{K}} u_l^\alpha(r', E_0) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\bar{K}} \dot{u}_l^\alpha(r', E_0) y_l^m(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i(\vec{k} + \bar{K}) \cdot \vec{r}) & \vec{r} \in I \end{cases} \quad (2.4)$$

Les coefficients $B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\bar{K}}$ sont de même nature que les coefficients $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\bar{K}}$ et sont déterminés de telles sortes à satisfaire la condition de continuité entre les zones (I) et (II). La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision par rapport à la méthode APW qui reproduit elle les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de

$(E - E_l)^4$. Néanmoins, Takeda et Kibler [7] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales sont utilisées (chaque fonction radiale possède son propre paramètre E_0) de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit contournée.

2.3.2 La méthode LAPW avec orbitales locales (LAPW + LO)

La méthode LAPW dans sa version à potentiel complet va au-delà de l'approximation Muffin-tin: le potentiel n'est pas contraint à être sphérique dans les sphères et constant entre elle. Ces méthodes dites à potentiel complet sont d'une grande précision pour le calcul de l'énergie totale. La FP-LAPW est donc une méthode qui a le double avantage d'offrir une description complète du potentiel ainsi que des fonctions d'ondes des électrons. Elle sera donc une méthode de choix dès que les propriétés visées font intervenir les électrons de cœur et dès que la précision sur l'énergie doit être extrême.

Le potentiel complet aura lui aussi deux présentations suivant la région considérée

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm} y_{lm}(\Omega') & \vec{r} \in S_\alpha \\ V_G \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) & \vec{r} \in I \end{cases} \quad (2.5)$$

Il faut séparer les états de cœur qui ne participent pas directement à la liaison atomique des états de valence qui le font. Les états de cœur doivent rester à l'intérieur de la sphère muffin-tin. Mais à cause des hybridations électroniques certains états appelés «semi-cœur» participent à la liaison mais par une faible part. Afin de résoudre ce problème de gestion des divers états, des orbitales dites locales (local orbital: LO) [8] sont introduites dans la base LAPW et sont données par:

$$\Psi_{\alpha,LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} A_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha,LO} \dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + C_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r', E_{2,l}^\alpha) y_l^m(\Omega') & \vec{r} \in S_\alpha \\ 0 & \vec{r} \in I \end{cases} \quad (2.6)$$

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donné et pour un atome α . Elle est appelée locale car elle est nulle partout sauf dans la sphère muffin-tin à laquelle elle se rapporte. Deux énergies de liaisons $E_{1,l}^\alpha$ et $E_{2,l}^\alpha$ sont définies pour deux états de même l , l'une est utilisée pour l'état de valence le plus haut et l'autre pour celui le plus bas. Les trois coefficients $A_{lm}^{\alpha,LO}$, $B_{lm}^{\alpha,LO}$ et

$C_{lm}^{\alpha,LO}$ sont déterminés de façon à ce que les orbitales locales soient nulles continuellement sur la sphère Muffin-tin. Ces orbitales sont alors ajoutées à la base LAPW.

2.4 La méthode APW+lo

2.4.1 L'ensemble pur de la base APW+lo

Récemment, une autre approche a été proposée par Sjöstedt *et al.*[9] dite «orbitales locales» APW+lo (petit «lo» pour le différencier du grand «LO» de l'approche précédente) qui emploie la même technique que la méthode APW seulement, la différence est que les fonctions d'ondes radiales définies dans cette approche sont calculées pour une énergie de linéarisation E fixe pour éviter le problème de découplage invoqué précédemment, qui complique le calcul de la méthode APW. Ainsi la continuité peut être réalisée on ajoute un autre type d'orbitales locales.

$$\Psi_{\alpha,lo}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} A_{lm}^{\alpha,lo} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha,lo} \dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) y_l^m(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \\ 0 & \vec{r} \in I \end{cases} \quad (2.7)$$

2.4.2 APW+lo avec les Orbitales Locales (APW+lo+LO)

Le même problème des états appelés «semi-cœur» peut se resurgir ici, qui sera contournés de la même façon, on ajoute de orbitales locales type 'LO' à la base des orbitales locales types 'lo' de manière à avoir des APW+lo+LO

$$\Psi_{\alpha,LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} A_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + C_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r', E_{2,l}^\alpha) y_l^m(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \\ 0 & \vec{r} \in I \end{cases} \quad (2.8)$$

2.5 Présentation du code Wien2k

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code *WIEN* sous forme d'un ensemble de programmes élaborés par Blaha et ses collaborateurs à l'Institut de Chimie des Matériaux à l'Université Technique de Vienne [5]. Ce programme permet l'étude des propriétés des cristaux. Il existe plusieurs versions du code *WIEN* dont celui *WIEN97* [10], qui a été par la suite amélioré pour une meilleure version *WIEN2k*. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la Figure 2.2. Les différents programmes indépendants que comprend le code *WIEN* sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes:

L'initialisation

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui sont:

NN : Un sous-programme permettant de vérifier les distance entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : Il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

SYMMETRY : Il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

KGEN : Il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

DSART : Il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART

Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistent)

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force).

Les sous programmes utilisés sont:

LAPW0: Il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.

LAPW1: Il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2: Il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE: Il calcule les états et les densités de cœur.

MIXER : Il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

Détermination des Propriétés désirées

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées.

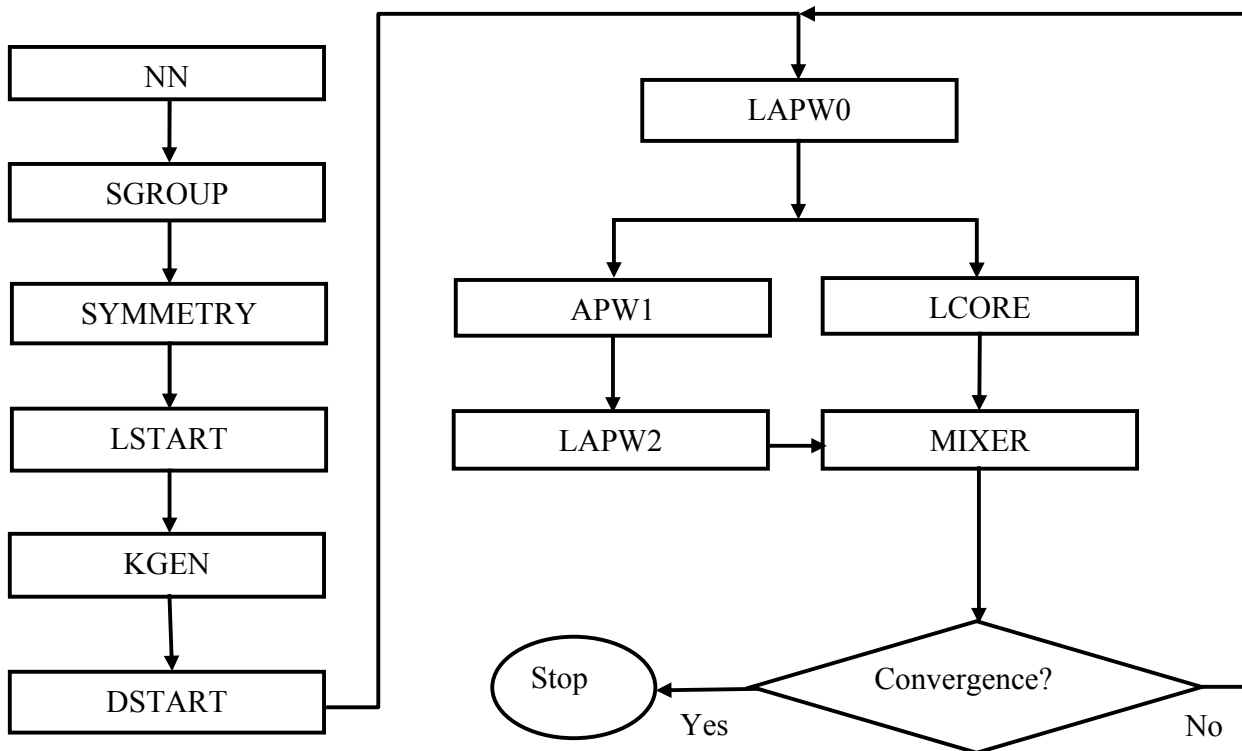


Figure 2.2: Organigramme du code Wien2k

2.6 Approximations disponibles dans le code Wien2k

Comme nous le savons, il n'y a pas une fonctionnelle spécifique pour le potentiel d'échange-corrélation, ce qui a conduit à le traitement de ce potentiel par une fonctionnelle d'échange et de corrélation, y compris l'approximation de la densité local (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA) que nous avons déjà les cités dans le chapitre 2 (Ondes planes et pseudopotentiels). La lacune majeure dans ces deux approximations (GGA et LDA) est l'estimation de la valeur du gap énergétique, ce qui implique le développement d'autres approximations comme l'approximation (EV-GGA) et l'approximation (MBJ) implémentés seulement dans le code *WIEN2k*.

Approximation EV-GGA

Les deux approximations GGA et LDA donnent des valeurs de paramètres structurales très compatibles avec les valeurs expérimentales, mais des valeurs de gaps fondamentales plus petits que les valeurs expérimentales. Ceci est dû au fait que les deux approximations sont employées pour le traitement de l'état fondamentales et ne sont pas pour l'état excité. Il y 'a pas mal des approximations pour palier la sous-estimation de gaps, on cite l'amélioration qui a été employé par Engel et Vosko sur la GGA 96 nommé EV-GGA(1993) [11] qui s'avère meilleur pour le calcul du gap, mais malheureusement elle demeure moins efficace si on s'intéresse aux calculs de l'énergie fondamental en fonction des paramètres structuraux.

Bibliographies

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, *an augmented plane-wave + local orbitals program for calculating crystal properties* (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Vienna, Austria), ISBN 3 9501031.1.2 (2001).
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [3] J.C. Slater, Phys. Scr. 51 (1937) 846.
- [4] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry. 1 (1964) 35.
- [5] D.D. Koelling, G.O. Arbman, J. Phys. F 5 (1975) 2041.
- [6] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12 (1975) 3060.
- [7] T. Takeda, J. Kubler, J. Phys. F 5 (1979) 661.
- [8] D. Singh, Phys. Rev. B 43 (1991) 6388.
- [9] E.Sjöstedt, L.Norrddröm, D.J. Singh, Solid State Commun.114 (2000) 15.
- [10] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek, J. Luitz, WIEN97, Technical University,Vienna, (1997).
- [11] E. Engel, S.H. Vosko, Phys. Rev. B 47 (1993) 13164.

DEUXIEME PARTIE

RÉSULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE 3

PROPRIÉTÉ

STRUCTURALES

3.1 Les détails des calculs

Dans ce travail, les calculs ont été réalisés en utilisant le code Wien2k [1], qui est une implémentation de la méthode FP-LAPW+lo [2-4] dans le cadre de la DFT [5]. 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 [6].
- L'approximation du gradient généralisé (GGA : *Generalized Gradient Approximation*) paramétrisée par Perdew, Burke et Ernzerhop, appelé GGA-PBE [7].
- 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 [8], 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 sont en désaccord avec l'expérience.

Dans la méthode FP-LAPW+lo, la cellule unitaire est divisée en deux régions

- (i) Les sphères «Muffin-tin» qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome de rayon R_{MT} .
- (ii) La région interstitielle (l'espace qui reste).

Du point de vue physique, ceci veut dire que tous les électrons (de cœur et de valence) sont considérés dans le calcul et qu'il n'est pas fait d'approximation sur le potentiel autour des noyaux. Il s'agit donc d'une méthode dite «tous électrons» et à « potentiel complet», c'est pour cette raison que cette approche est l'une des plus précises disponibles actuellement.

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 rayon de coupure (un cutoff) $l_{max}=10$, et en série de Fourier dans la région interstitielle avec une énergie de coupure $R_{MT}^{min} \times K_{max}$ (où R_{MT}^{min} est le plus petit rayon de la sphère «Muffin-tin», 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 à savoir :

I. Les rayons «Muffin-tin». Le choix des rayons «Muffin-tin» (R_{MT}) est basé sur deux critères:

(i). Assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère «Muffin-tin».

(ii). Éviter le chevauchement des sphères «Muffin-tin».

II. Le paramètre de coupure $R_{MT}^{\min} * K_{\max}$; R_{MT}^{\min} est le plus petit rayon de la sphère «Muffin-tin» et K_{\max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.

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

IV. Le nombre de points k considéré dans la zone irréductible de Brillouin.

Le Tableau 3.1 regroupe l'ensemble des paramètres des calculs effectués sur les composés GeMg_2O_4 et GeZn_2O_4 . Les états Ge ($4s^2 4p^2$), Mg ($2p^6 3s^2$), Zn ($3d^{10} 4s^2$), et O ($2s^2 2p^4$) sont considérés comme des états de valence.

Tableau 3.1 : Les paramètres de calcul pour les composés GeX_2O_4 ($X = \text{Mg}$ et Zn).

Composés	R_{MT} (u.a.)	$R_{MT}^{\min} * K_{\max}$	Nombre de points spéciaux k	G_{\max}	l_{\max}
GeX_2O_4 ($X = \text{Mg}$ et Zn)	Ge (1,7)	7	47 (10x10x10)	14	10
	Mg (2,1)				
	Zn (2,1)				
	O (1,4)				

3.2 Les propriétés structurales des spinelles

La première étape importante dans un calcul *ab-initio* est la détermination des propriétés structurales du matériau à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, élastiques, optiques,...). Dans les conditions ambiantes, les spinelles GeX_2O_4 ($X = \text{Mg}$ et Zn) cristallisent dans la structure cubique à face centrée (cfc), groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ (classé 227 dans les tableaux internationaux de la cristallographie) [9]. La maille conventionnelle du composé spinelle AB_2O_4 contient 8 molécules (donc 56 atomes). Par rapport à l'origine $2(\bar{3}m)$, les atomes d'oxygène (O) sont situés aux positions Wyckoff $32e(u, u, u)$, les atomes A (Ge) aux positions de Wyckoff $8a(1/8, 1/8, 1/8)$ et les atomes B (Mg et Zn) aux sites $16d(1/2, 1/2, 1/2)$. La structure des spinelles consiste en un empilement compact cubique à faces centrées d'oxygène. Les cations divalents A^{+4} (Ge^{+4}) occupent les sites à coordination tétraédrique (entouré de 4 oxygènes) et les cations trivalents B^{+2} (Mg^{+2} et Zn^{+2}) occupent les sites à coordination octaédrique (entouré de 6 oxygènes). La Figure 3.1 représente la maille conventionnelle du composé spinelle GeMg_2O_4 .

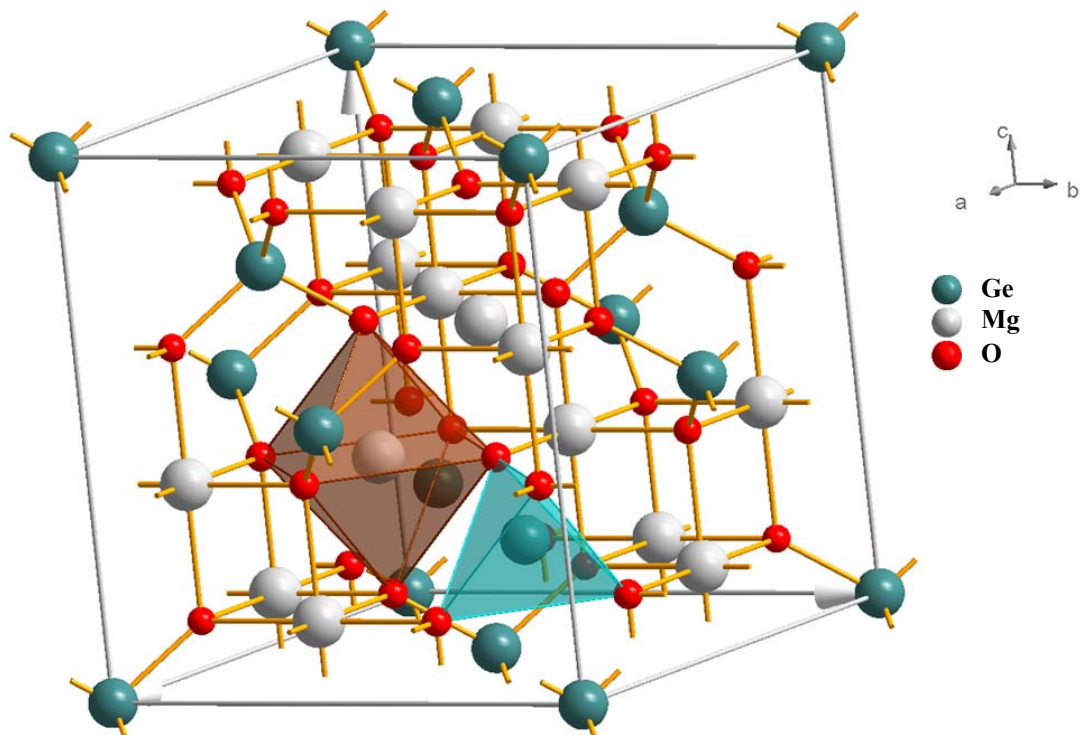


Figure 3.1 : La maille conventionnelle du spinelle GeMg_2O_4 . L'atome de Ge est entouré par quatre d'atomes O. L'atome de Mg est entouré par six d'atomes O.

La maille des composés spinelles cubique directs AB_2O_4 est caractérisée par deux paramètres structuraux, le paramètre du réseau a et le paramètre interne u , qui ne sont pas fixé par la symétrie. Dans la plupart des spinelles, u est compris entre 0,24 et 0,275 si l'origine de la cellule unitaire est choisi au centre d'inversion $\bar{3}m$. Par contre si l'origine de la cellule unitaire est choisi au position de l'atome A (Ge), le u sera compris entre 0,365 et 0,4 [10]. Dans le présent travail, nous avons pris l'origine de la cellule unitaire au centre d'inversion $\bar{3}m$

Pour déterminer les paramètres structuraux de l'état d'équilibre fondamentale, le paramètre du réseau a_0 , le paramètre interne u , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression B' , nous avons suivi les étapes suivantes. Premièrement, nous avons calculé les énergies totales (E_{tot}) correspondantes aux volumes $0,84V_{Expt}$, $0,86V_{Expt}$, $0,88V_{Expt}$, $0,9V_{Expt}$, $0,91V_{Expt}$, $0,92V_{Expt}$, $0,93V_{Expt}$, $0,94V_{Expt}$, $0,95V_{Expt}$, $0,96V_{Expt}$, $0,97V_{Expt}$, $0,98V_{Expt}$, $0,99V_{Expt}$, V_{Expt} , $1,01V_{Expt}$, $1,02V_{Expt}$, $1,03V_{Expt}$, $1,04V_{Expt}$, $1,05V_{Expt}$, $1,06V_{Expt}$, $1,07V_{Expt}$, $1,08V_{Expt}$, $1,09V_{Expt}$, $1,1V_{Expt}$, $1,12V_{Expt}$, $1,14V_{Expt}$, $1,16V_{Expt}$, où V_{Expt} est la valeur expérimentale du volume de la maille primitive. Notons que la position de l'atome d'oxygène a été relaxé pour chaque volume. Second, les résultats obtenus $E_{tot}-V$ sont ajustés par l'équation d'état de Murnaghan [11]:

$$E_{tot}(V) = E_0(0) + \frac{B_0 V}{B'(B'-1)} \left[B \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] \quad (3.1)$$

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 $E_{tot}(V)$. Les Figures 3.2 et 3.3 représentent les ajustements des points $E_{tot}(V)$ par l'équation d'état de Murnaghan pour les composés $GeMg_2O_4$ et $GeZn_2O_4$, respectivement. La ligne continue représente le meilleur ajustement des points $E_{tot}(V)$ par l'équation d'état de Murnaghan.

Le module de compressibilité B est donné par :

$$B = V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right) \quad (3.2)$$

Les résultats obtenus pour le paramètre du réseau a_0 , le paramètre interne u , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' des états d'équilibres des composés $GeMg_2O_4$ et $GeZn_2O_4$ sont regroupés dans le Tableau 3.2. Les données expérimentales et les résultats des précédents calculs disponibles dans la littérature scientifique sont rapportés dans le Tableau 3.2 pour le but de comparaison.

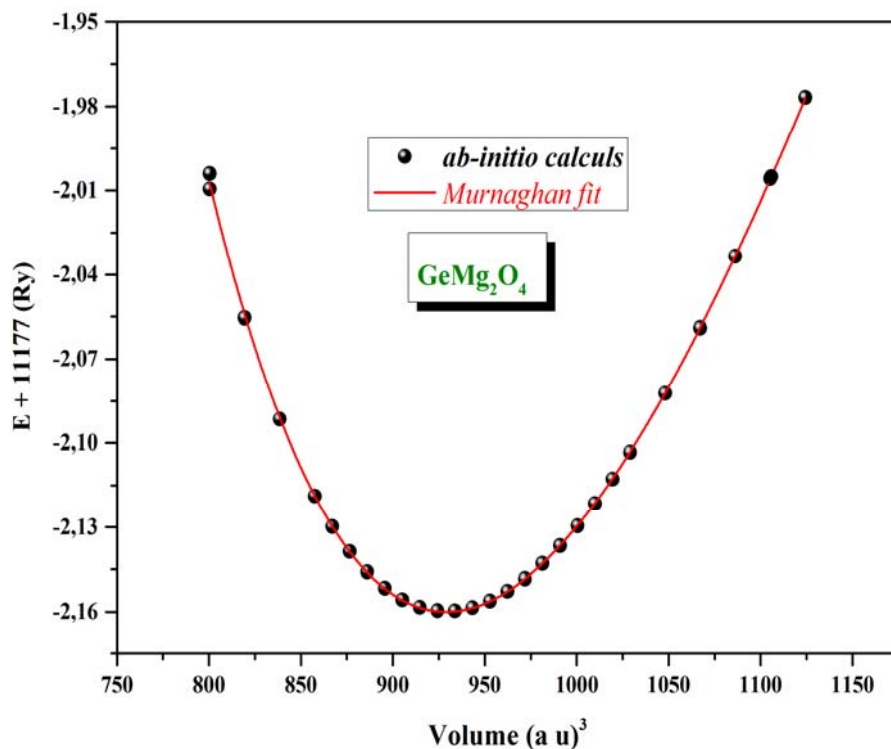


Figure 3.2 : Variation de l'énergie total en fonction du volume de la maille primitive obtenue en utilisant la GGA pour GeMg_2O_4

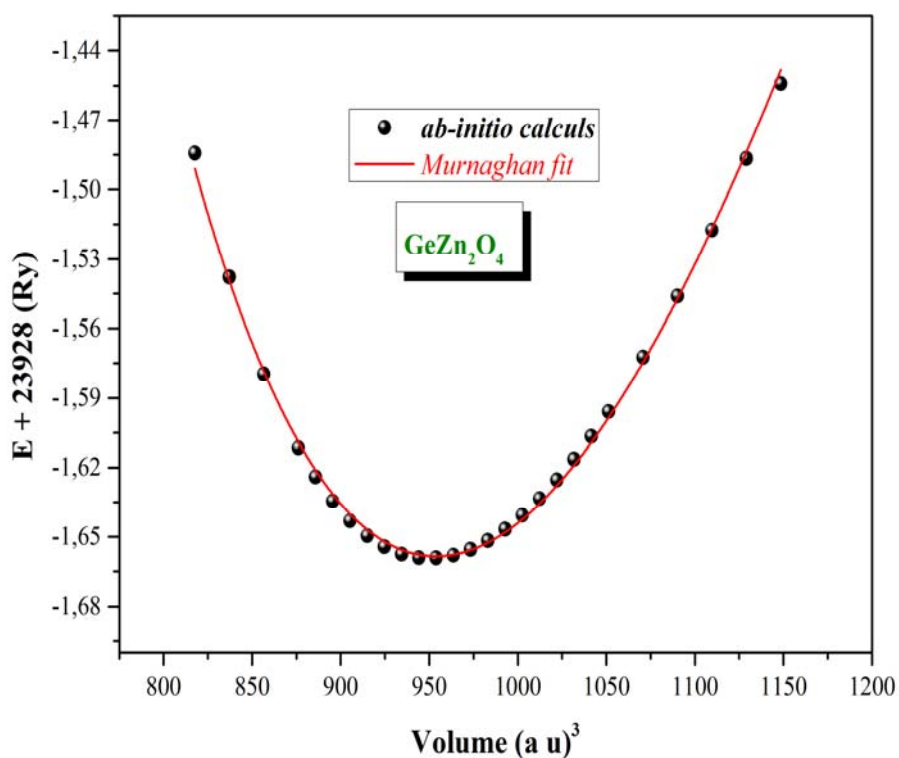


Figure 3.3: Variation de l'énergie total en fonction du volume de la maille primitive obtenue en utilisant la GGA pour GeZn_2O_4 .

Tableau 3.2 : Les paramètres du réseau (a_0 , en unité Å) paramètre interne (u), le module de compressibilité (B_0 , en unité GPa) et sa dérivé B' pour les composés GeMg_2O_4 et GeZn_2O_4 .

Composés	a_0	u	B	B'
GeMg₂O₄				
Nos calculs	8,2873 ¹	0,2499 ¹	177,34 ¹	4,22 ¹
	8,2004 ²	0,2502 ²	191,11 ²	4,11 ²
Expt.	8,2496 ^a	0,3758 ^a , 0,2508 ^a	//	//
Autres calculs	8,195 ^b , 8,266 ^c 8,346 ^d , 8,365 ^e	0,2485 ^b , 0,3762 ^c , 0,25069 ^d , 0,2472 ^e	183 ^b , 165,0093 ^d , 182,53 ^e	4,09 ^b , 4,1215 ^d , 4,67 ^e
GeZn₂O₄				
Nos calculs	8,3500 ¹	0.2491 ¹	192,47 ¹	4,32 ¹
	8,2597 ²	0.2494 ²	210,53 ²	4,39 ²
Expt.	//	//	//	//
Autres calculs	8,204 ^b 8,325 ^c	0,2484 ^b 0,3756 ^c	213 ^b	4,51 ^b

¹ Nos calculs (GGA-PBE), ² Nos calculs (LDA)

^a Ref. [12], ^b Ref. [13], ^c Ref. [14], ^d Ref. [15], ^e Ref. [16].

A partir du Tableau 3.2, nous pouvons constater que la GGA légèrement surestime le paramètre du réseau comparativement à la valeur expérimental et les résultats des précédents calculs disponibles, tandis que la LDA le sous-estime. Ce résultat est en bon accord avec les résultats obtenus souvent par les calculs à base de DFT; il est bien connu qu'en général la GGA surestime les paramètres structuraux, par contre la LDA les sous-estime. Les relatives entre les paramètres du réseau calculés en utilisant la GGA (LDA) et ceux obtenues expérimentalement [12] sont de l'ordre de 0.456% (-0.596%) pour $GeMg_2O_4$. Notons ici, qu'il n'existe aucune mesure expérimentale pour le paramètre du réseau a du composé $GeZn_2O_4$. Nos résultats obtenus en utilisant la LDA et la GGA sont en accord avec les résultats des autres calculs utilisant les mêmes approximations [13,14]. On peut noter que le paramètre du réseau a_0 augmente en allant de $GeMg_2O_4$ à $GeZn_2O_4$: $a_0(GeMg_2O_4) < a_0(GeZn_2O_4)$. Les paramètres internes u calculés sont en bon accord avec les résultats expérimentaux correspondant. Le paramètre interne u diminue en allant de $GeMg_2O_4$ à $GeZn_2O_4$ ($u(GeMg_2O_4) > u(GeZn_2O_4)$). Le même comportement a été également observé dans d'autres spinelles [13-16]. Ceci est essentiellement dû à la différence de taille entre les cations trivalents R (Mg^{+2}) = 1.30Å et R (Zn^{+2}) = 1.31Å. Ceci était attendu car, étant donné que le cation divalent A^{+4} (Ge^{+4}) est le même pour les deux spinelles, u doit diminuer quant la taille du cation trivalent (Mg^{+2} et Zn^{+2}) augmente ($(R^{Mg} = 1.30\text{Å}) < (R^{Zn} = 1.31\text{Å})$). D'après nos résultats, nous remarquons que la valeur du module de compressibilité B_0 diminue en allant de $GeZn_2O_4$ à $GeMg_2O_4$; $GeMg_2O_4$ est plus compressible que $GeZn_2O_4$. Contrairement au valeur du paramètre du réseau a_0 , la valeur de B_0 diminue en allant de $GeZn_2O_4$ à $GeMg_2O_4$: $B_0(GeZn_2O_4) > B_0(GeMg_2O_4)$, c'est-à-dire dans le sens inverse du variation de la valeur du paramètre du réseau a_0 , ce qui est en bon accord avec la relation connue entre le module de compressibilité et le volume; $B \propto V^{-1}$. Les valeurs du module de compressibilité calculées en utilisant la LDA sont supérieur à celles obtenues en utilisant la GGA. Cela s'expliquent par le fait que le volume calculé en utilisant la LDA est l'égerment de celui calculé en utilisant la GGA.

3.3 La dépendance du paramètre de réseau de la pression

L'effet de la pression sur les paramètres structuraux est d'une grande importance dans des applications technologiques variées. Afin de montrer comment se comporte le paramètre du réseau a_0 et le paramètre interne u des composés considérés sous l'effet de la pression hydrostatique, nous avons calculé ces deux paramètres à des valeurs fixes de pression hydrostatique variant de 0 à 30 GPa à pas de 10 GPa. Les dépendances du paramètre de réseau a et du paramètre interne u de la pression en utilisant la LDA sont montrées sur les Figures 3.4 et 3.5, respectivement. On observe clairement une dépendance quadratique de ces paramètres de la pression. Les lignes continues représentent l'ajustement des données pression – paramètre de réseau (paramètre interne u) par un polynôme d'ordre 2: $a(P) = a_0 + \alpha P + \beta P^2$ ($u(P) = u_0 + qP + rP^2$). Les valeurs des coefficients de pression linéaires (α et q) et quadratiques (β et r) du paramètre de réseau et du paramètre interne u pour les composés $GeMg_2O_4$ et $GeZn_2O_4$ sont listées dans le Tableau 3.3.

Tableau 3.3: Les coefficients de pression linéaires et quadratiques des paramètres du réseau a_0 ($a(P) = a_0 + \alpha P + \beta P^2$) et paramètres interne u ($u(P) = u_0 + qP + rP^2$) pour les composés $GeMg_2O_4$ et $GeZn_2O_4$ en utilisant la LDA.

	$\alpha(10^{-5} \text{ \AA/GPa})$	$\beta(10^{-5} \text{ \AA/GPa})^2$	$q(10^{-5} \text{ GPa}^{-1})$	$r(10^{-7} \text{ GPa}^{-2})$
GeMg₂O₄	-1480	11,055	7.76	-8
GeZn₂O₄	-1380	9.94	5.66	-6

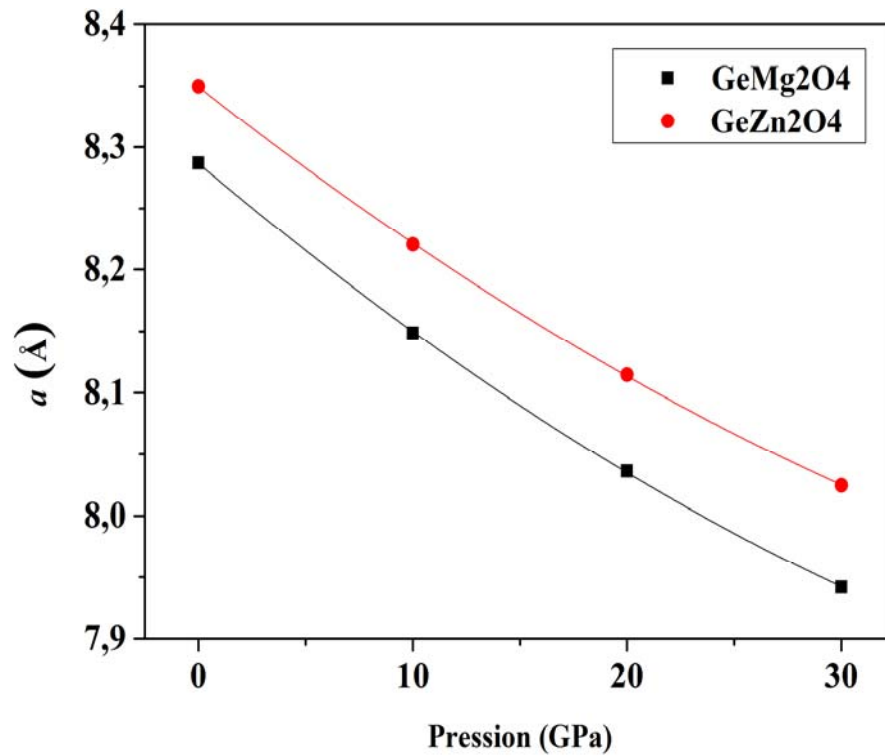


Figure 3.4: La dépendance du paramètre de réseau des composés GeMg_2O_4 et GeZn_2O_4 de la pression en utilisant la LDA.

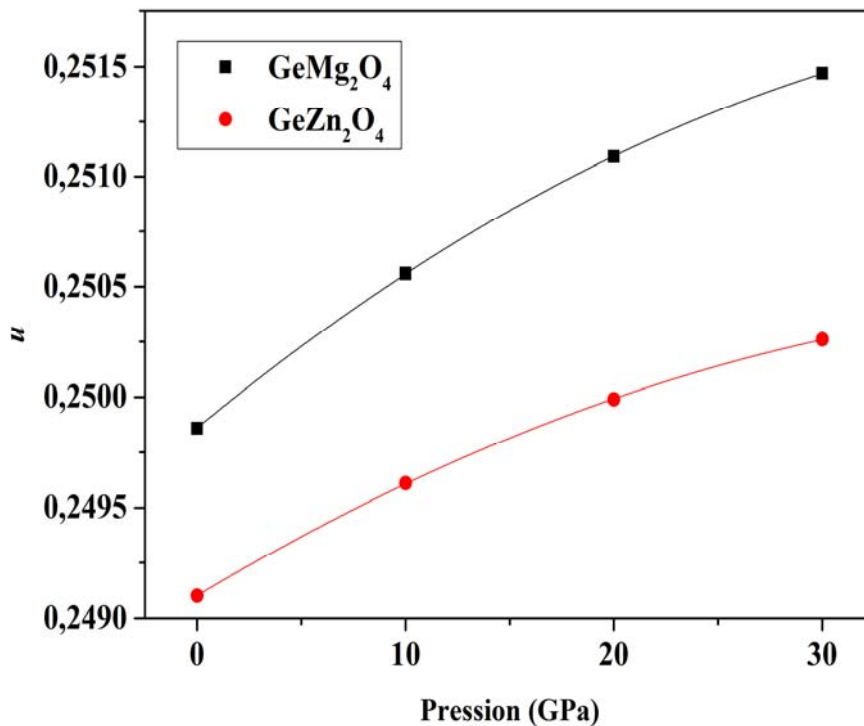


Figure 3.5: La dépendance du paramètre interne u des composés GeMg_2O_4 et GeZn_2O_4 de la pression en utilisant la LDA.

Bibliographies

- [1] 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.
- [2] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, Phys. Rev. B 64 (2001) 195134.
- [3] E. Sjöstedt, L. Nordström, D.J. Singh, Solid State Commun. 114 (2000) 15.
- [4] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, Comput. Phys. Commun. 147 (2002) 71.
- [5] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [6] J.P. Perdew, Y. Wang, phys Rev. B. 45 (1992) 13244.
- [7] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev.Let.77 (1996) 3865.
- [8] E. Engel, S.H. Vosko, phys. Rev. B. 47 (1993) 13164.
- [9] H. Sawada, Materials Research Bulletin 30 (1995) 341.
- [10] S.M. Hosseini, Phys. Stat. Sol. B 245 (2008) 2800.
- [11] F.D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 30 (1944) 244.
- [12] R J Hill, J R Graig, G.V. Gibbs, Phys. Chem. Miner. 4 (1979) 317.
- [13] A. Bouhemadou, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. **16** (2008) 055007.
- [14] S.H. Wei, S.B. Zhang, Phys. Rev. B 63 (2001) 045112.
- [15] A. Manzar *et al* Chin. Phys. Lett. Vol. **30**, No. **12** (2013) 127401.
- [16] F. Semari *et al* Int. J. Mod. Phys. B **27** (2013) 1350082.

CHAPITRE 4

PROPRIÉTÉS ÉLASTIQUES

Les propriétés élastiques des solides sont liées de près à plusieurs propriétés fondamentales de l'état solide, telles que l'équation d'état (EOS), la chaleur spécifique, la dilatation thermique, la température de Debye, le 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.

4.1 Contraintes mécaniques

4.1.1 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 4.1)

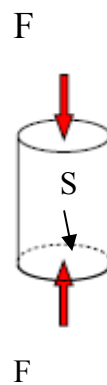


Figure 4.1: Traction axiale d'une tige isotrope à l'équilibre statique.

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (4.1)$$

σ est la contrainte, F est la force appliquée et 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 (voir Figure 4.2). σ_{ij} ($i, j = 1, 2$ et 3) est la composante de la contrainte subie dans la direction ox_i par la face perpendiculaire à l'axe ox_j . σ_{ii} sont des contraintes normales (traction ou compression). σ_{ij} ($i \neq j$) sont les contraintes tangentielles (ou cisaillement).

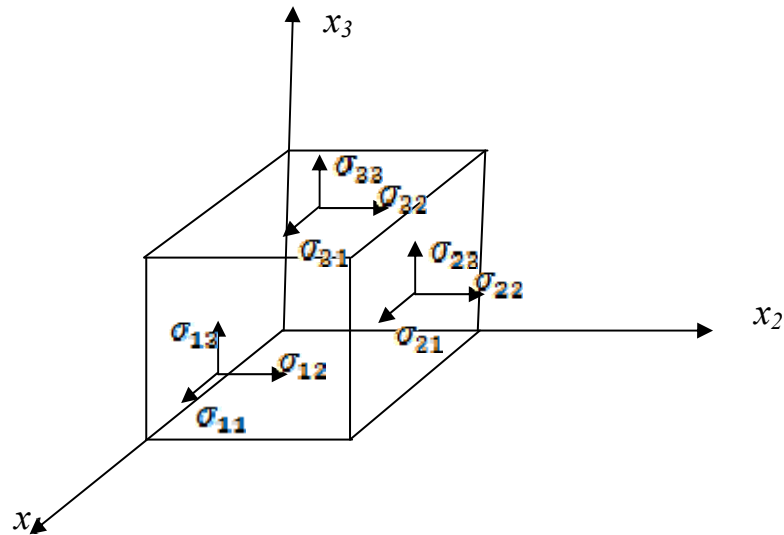


Figure 4.2: Forces exercées sur les faces d'un cube de volume unité, dans un corps soumis à des contraintes homogènes.

Au point A, l'état de contrainte est caractérisé par 9 grandeurs, σ_{ij} ($i, j = 1, 2$ et 3), qui sont les composantes du tenseur des contraintes $[\sigma]$:

$$[\sigma] = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

A l'équilibre et pour une contrainte homogène, les forces appliquées aux faces opposées sont égales: $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$, donc le tenseur de contrainte est symétrique. Donc, le nombre de composantes indépendantes de la contrainte est réduit de 9 à 6:

$$[\sigma] = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

4.1.2 État de contraintes particulières

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

a. Etat de Contrainte uniaxiale σ

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) (voir figure 4.1).

Le tenseur de contrainte aura dans ce cas la forme suivante:

$$[\sigma] = \begin{pmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{cases} \sigma > 0 (\text{traction}) \\ \sigma < 0 (\text{compression}) \end{cases} \quad (4.4)$$

b. Etat de contrainte biaxiale

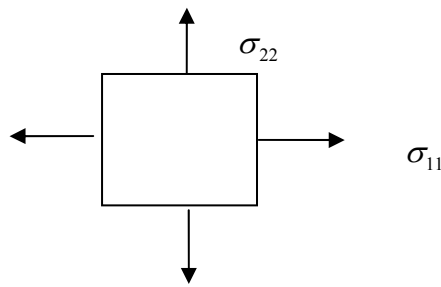


Figure 4.3: Cas d'une plaque mince dont les arêtes sont soumises à des forces.

$$[\sigma] = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

c. Etat de Contrainte cisaillement simple

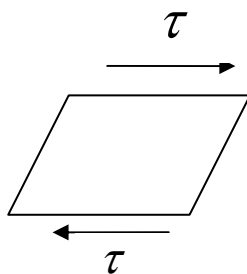
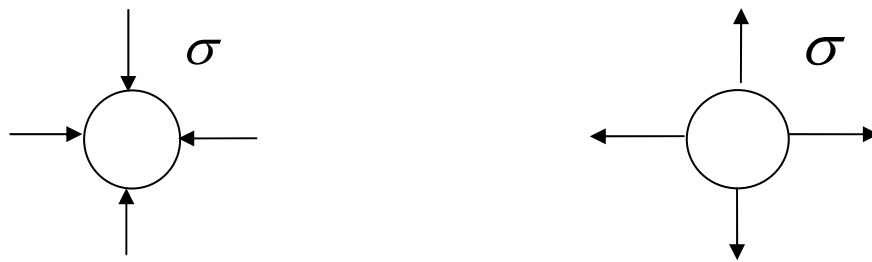


Figure 4.4: Cas de cisaillement simple dans deux directions orthogonales.

$$[\sigma] = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{12} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \tau & 0 \\ \tau & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

d. Etat de tension ou compression hydrostatique

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



a- $\sigma < 0$ (compression)

b- $\sigma > 0$ (tension)

Figure 4.5: Contraintes selon toutes les directions. a – compression, b – tension.

$$[\sigma] = \begin{pmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & \sigma \end{pmatrix} \begin{cases} \sigma > 0 \Rightarrow \text{tension (traction)} \\ \sigma < 0 \Rightarrow \text{(compression)} \end{cases} \quad (4.7)$$

4.2 Déformation

4.2.1 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).

4.2.2 Déformation à une dimension

La déformation du segment PQ (Figure 6.6) est définie par:

$$\frac{\text{Augmentation de longueur}}{\text{Longueur initiale}} = \frac{P'Q' - PQ}{PQ} = \frac{\Delta x + \Delta u - \Delta x}{\Delta x} = \frac{\Delta u}{\Delta x} \quad (4.8)$$

La déformation au point P est: $e_x = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta u}{\Delta x} \right) = \frac{\partial u}{\partial x}$ (4.9)

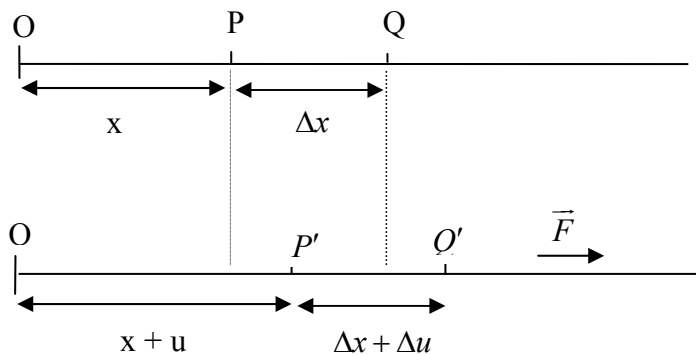


Figure 4.6: Déformation unidimensionnelle.

4.2.3 Déformation tridimensionnelle

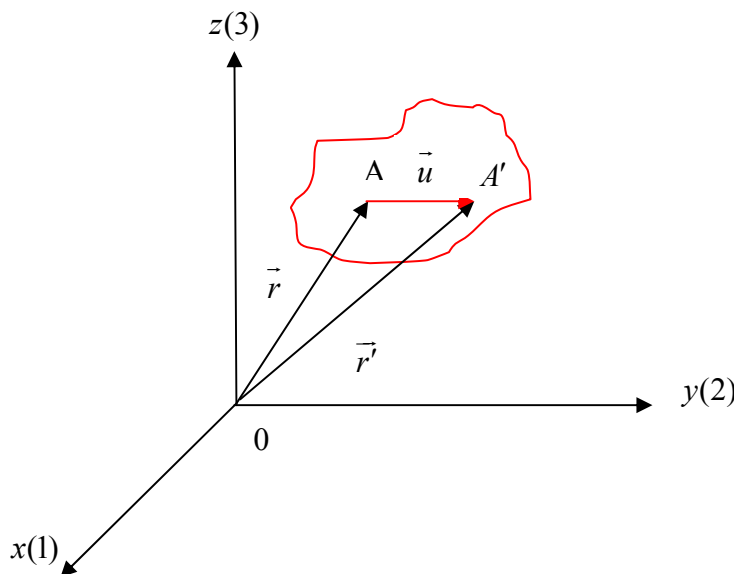


Figure 4.7: Déformation tridimensionnelle.

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

$$\overline{AA'} = \overline{AO} + \overline{OA'} = \overline{OA'} - \overline{AO} = \vec{r}' - \vec{r} = \vec{u}(u, v, w) \quad (4.10)$$

Tel que:

$$\begin{cases} x' = x + u \\ y' = y + v \\ z' = z + w \end{cases} \quad (4.11)$$

$$\text{Déformation sur l'axe x est:} \quad \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta u}{\Delta x} \right) = \frac{\partial u}{\partial x} \quad (4.12)$$

$$\text{Déformation sur l'axe y est:} \quad \lim_{\Delta y \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta v}{\Delta y} \right) = \frac{\partial v}{\partial y} \quad (4.13)$$

$$\text{Déformation sur l'axe z est:} \quad \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta w}{\Delta z} \right) = \frac{\partial w}{\partial z} \quad (4.14)$$

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

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

$$\Delta u = \frac{\partial u}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial u}{\partial y} \Delta y + \frac{\partial u}{\partial z} \Delta z = e_{11} \Delta x + e_{12} \Delta y + e_{13} \Delta z \quad (4.15)$$

$$\Delta v = \frac{\partial v}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial v}{\partial y} \Delta y + \frac{\partial v}{\partial z} \Delta z = e_{21} \Delta x + e_{22} \Delta y + e_{23} \Delta z \quad (4.16)$$

$$\Delta w = \frac{\partial w}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial w}{\partial y} \Delta y + \frac{\partial w}{\partial z} \Delta z = e_{31} \Delta x + e_{32} \Delta y + e_{33} \Delta z \quad (4.17)$$

$$e_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \quad (i, j = 1, 2 \text{ et } 3) \quad (4.18)$$

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

$$[e] = \begin{pmatrix} e_{11} & e_{12} & e_{13} \\ e_{21} & e_{22} & e_{23} \\ e_{31} & e_{32} & e_{33} \end{pmatrix} \quad (4.19)$$

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:

$$(e_{ij}) = \begin{pmatrix} e_{11} & e_{12} & e_{13} \\ e_{21} & e_{22} & e_{23} \\ e_{31} & e_{32} & e_{33} \end{pmatrix} \quad (4.20)$$

$$= \begin{pmatrix} e_{11} & \frac{1}{2}(e_{12}+e_{21}) & \frac{1}{2}(e_{13}+e_{31}) \\ \frac{1}{2}(e_{21}+e_{12}) & e_{22} & \frac{1}{2}(e_{23}+e_{32}) \\ \frac{1}{2}(e_{31}+e_{13}) & \frac{1}{2}(e_{32}+e_{23}) & e_{33} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2}(e_{12}-e_{21}) & \frac{1}{2}(e_{13}-e_{31}) \\ \frac{1}{2}(e_{21}-e_{12}) & 0 & \frac{1}{2}(e_{23}-e_{32}) \\ \frac{1}{2}(e_{31}-e_{13}) & \frac{1}{2}(e_{32}-e_{23}) & 0 \end{pmatrix} \quad (4.21)$$

$$(e_{ij}) = (e_{ij} + e_{ji}) + (e_{ij} - e_{ji}) \quad (4.22)$$

Avec:

$$(\varepsilon_{ij}) = (e_{ij} + e_{ji}) \quad (4.23)$$

$$(\omega_{ij}) = (e_{ij} - e_{ji}) \quad (4.24)$$

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.

$$|\varepsilon_{ij}| = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (4.25)$$

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

4.3 Élasticité, 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 (1678) 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 4.8.

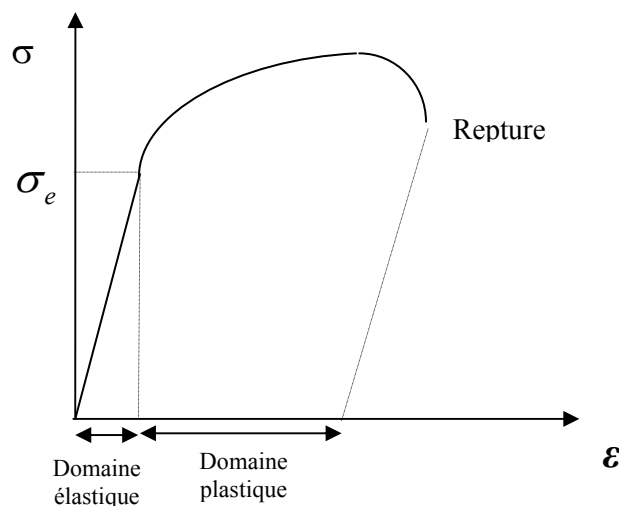


Figure 4.8: courbe de d'essai de traction.

-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:

$$\varepsilon = S \sigma \quad (4.26)$$

tel que: ε est la déformation, σ est la contrainte et S étant une constante, appelée coefficient d'élasticité.

Pour la traction uniaxiale (suivant ox) 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 ox est caractérisée par le module de Young E qui mesure la résistance du solide au changement de sa longueur.

$$E = \frac{\sigma x}{\varepsilon x} = \frac{\sigma_{11}}{\varepsilon_{11}} = \frac{\sigma_{11}}{\Delta l / l_0} = \frac{\sigma_{11}}{(l - l_0) / l_0} \quad (4.27)$$

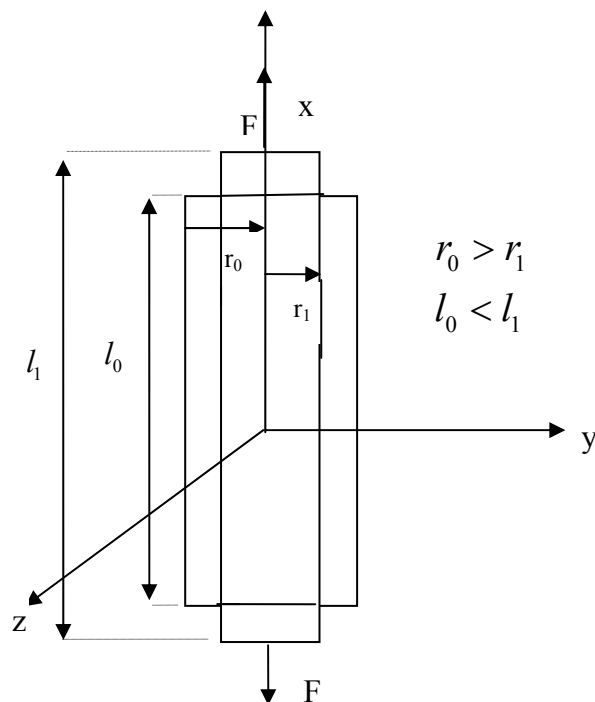


Figure 4.9: la traction uniaxiale (suivant x) d'une éprouvette cylindrique.

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

$$\nu = \left(\frac{-\Delta r / r_0}{\Delta e / e_0} \right) = \frac{-(r_1 - r_0) / r_0}{(e_1 - e_0) / e_0} \quad (4.28)$$

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: $G = \frac{E}{2(1+\nu)}$ (4.29)

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.

$$B(V) = -V \frac{\partial \rho}{\partial \nu} = V \frac{\partial^2 E}{\partial \nu^2} \quad (4.30)$$

4.4 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 2; 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:

$$\text{type: } \sigma_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{La loi de Hooke}) \quad (4.31)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sum_{k,l} S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (\text{La loi de Hooke inverse}) \quad (4.32)$$

Par exemple:

$$\sigma_{11} = c_{1111} \varepsilon_{11} + c_{1112} \varepsilon_{12} + c_{1113} \varepsilon_{13} + c_{1121} \varepsilon_{13} + c_{1122} \varepsilon_{22} + c_{1123} \varepsilon_{23} + c_{1131} \varepsilon_{31} \quad (4.33)$$

C_{ijkl} (i, j, k et l variant de 1 à 3) sont les composantes du tenseur de rigidité. 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 les ramène à 21 coefficients de valeur indépendantes. Les composantes C_{ijkl} et S_{ijkl} deviennent C_{ij} et S_{ij} par la transformation des indices suivants (notation de Voigt):

Tenseur (ij, kl)	11	22	33	23	32	13	31	12	21
Matrice (I, J)	1	2	3	4	4	5	5	6	6

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

$$[\sigma] = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \Rightarrow (\sigma) = \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} \quad (4.34)$$

Et le tenseur des déformations devient:

$$[\varepsilon] = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \Rightarrow (\varepsilon) = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \frac{1}{2}\varepsilon_5 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \varepsilon_2 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_5 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 & \varepsilon_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (4.35)$$

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

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

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

$$S_{ijkl} = S_{mn} \quad \text{Si } m \text{ et } n = 1, 2 \text{ ou } 3 \quad (4.36)$$

$$S_{ijkl} = \frac{1}{2} S_{mn} \quad \text{Si } m \text{ ou } n = 1, 2 \text{ ou } 3 \quad (4.37)$$

$$S_{ijkl} = \frac{1}{4} S_{mn} \quad \text{Si } m \text{ et } n = 4, 5 \text{ ou } 6 \quad (4.38)$$

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

$$\varepsilon_i = S_{ij} \sigma_j \quad (i, j=1, 2, \dots, 6) \quad (4.39)$$

$$\sigma_i = C_{ij} \varepsilon_j \quad (i, j=1, 2, \dots, 6) \quad (4.40)$$

On obtient pour les C_{ij} :

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (4.41)$$

Pour les S_{ij} :

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26} \\ S_{13} & S_{23} & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\ S_{14} & S_{24} & S_{34} & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ S_{15} & S_{25} & S_{35} & S_{45} & S_{55} & S_{56} \\ S_{16} & S_{26} & S_{36} & S_{46} & S_{56} & S_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} \quad (4.42)$$

4.5 Influence des symétries

Les éléments de symétrie du cristal réduisent encore le nombre des variables indépendantes S_{ijkl} et C_{ij} . Pour les cristaux de symétrie cubique, le tenseur des constantes élastiques se simplifie par symétrie [1]. Donc, on ne trouve que trois valeurs distinctes C_{11} , C_{12} et C_{44} où S_{11} , S_{12} et S_{44} .

$$(S_{ij}) = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} \end{pmatrix} \quad (4.43)$$

$$(C_{ij}) = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad (4.44)$$

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

$$c_{44} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) \quad (4.45)$$

$$s_{44} = 2(s_{11} - s_{12}) \quad (4.46)$$

4.6 Relation entre les élasticités et les rigidités

Pour le système cubique, on a les relations suivantes [1]:

$$C_{11} = \frac{S_{11} + S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})} \quad (4.47)$$

$$C_{12} = \frac{-S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})} \quad (4.48)$$

$$C_{44} = \frac{1}{S_{44}} \quad (4.49)$$

4.7 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 [2], qui consiste à imposer la conservation du volume de l'échantillon.

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

$$\bar{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(1-\delta^2)} \end{pmatrix} \quad (4.50)$$

Où δ est la contrainte appliquée.

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

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V\delta^2 + O[\delta^4] \quad (4.51)$$

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 [3]:

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (4.52)$$

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

$$\bar{\varepsilon} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\delta}{2} & 0 \\ \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{pmatrix} \quad (4.53)$$

La forme finale de ce tenseur diagonale est donnée par:

$$\bar{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{-\delta}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{pmatrix} \quad (4.54)$$

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

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2}C_{44}V\delta^2 + O[\delta^4] \quad (4.55)$$

En combinant les équations 4.51 et 4.52, 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 (4.55).

4.8 Résultats et discussions

Les valeurs des constantes élastiques des spinelles GeMg_2O_4 et GeZn_2O_4 calculés en utilisant la LDA et la GGA, sont énumérées dans le Tableau 4.1. Il faut noter que les constantes élastiques de ces composés n'ont pas été mesurés expérimentalement. Nos résultats sont en acceptable accord avec les résultats théoriques précédemment rapportés [4] qui utilisent la même approximation pour la modélisation du potentiel d'échange-corrélation, à savoir la LDA. Les matériaux étudiés sont caractérisés par une grande valeur de C_{11} par rapport à C_{12} et C_{44} , signifiant qu'ils sont plus résistant à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement. Les valeurs des constantes élastiques diminuent en allant de GeMg_2O_4 à GeZn_2O_4 ; ceci indique que GeMg_2O_4 est plus rigide que GeZn_2O_4 . D'après le Tableau 4.1, on remarque que les valeurs des constantes élastiques diminuent en allant de GeMg_2O_4 à GeZn_2O_4 .

A partir des constantes élastiques nous obtenons le paramètre d'anisotropie A [5] donné par l'expression:

$$A = \left(\frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \right) \quad (4.56)$$

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. L'importance de la déviation A de 1 est une mesure du degré d'anisotropie élastique possédée par le cristal. D'après les valeurs de A listées dans le Tableaux 4.1, (GeMg_2O_4 LDA (GGA) $A= 1,015$ ($A=1.007$), et GeZn_2O_4 LDA (GGA) $A= 1,007$ ($A=1.004$)) nous pouvons observer que les valeurs de A sont proches de 1, ce qui signifie que ces composés ne sont pas caractérisés par une profonde anisotropes.

Tableau 4.1 : Les constantes élastiques (C_{11}, C_{12}, C_{44} (en GPa), le module de Young (E (en GPa), le module de cisaillement (G (en GPa)), le paramètre d'anisotropie A , le coefficient de poisson (ν), les coefficients du lamé's (μ et λ) et le rapport B/G pour $GeMg_2O_4$ et $GeZn_2O_4$ en utilisant les approximations LDA et GGA-08.

Composés	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B_0	G	E	ν	λ	μ	A	B/G
GeMg₂O₄											
LDA	303	135	85	191	84,73	221,47	0,307	134,6	84,7	1,015	2,26
GGA-08	282	125	79	177	79,06	206,50	0,306	124,6	79,1	1,007	2,24
Autres calculs											
LDA [4]	303	119	116	180	105,7	265,3	0,255	/	/	0,158	/
GeZn₂O₄											
LDA	291	170	61	210	60,55	165,8	0,369	170,2	60,6	1,007	3,48
GGA-08	264	157	54	192	53,8	147,6	0,372	156,6	53,8	1,004	3,58
Autres calculs											
LDA [4]	291	170	93	211	78,3	208,9	0,3345	/	/	0,223	/

La stabilité mécanique d'un système de structure cubique nécessite que les trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} obéissent les conditions de Born et Huang [6,7] suivantes:

$$C_{11} - C_{12} > 0; C_{11} > 0, C_{44} > 0; (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \quad (6.57)$$

D'après nos résultats, nous constatons que les critères de stabilité sont satisfaits pour ces oxydes spinelles; par conséquent ces composés sont élastiquement stables à $P = 0$ GPa.

A partir des constantes élastiques C_{ij} , on peut calculer d'autres modules élastiques caractérisant le comportement mécanique d'un matériau, tels que le module de compressibilité (B) qui mesure la résistance d'un solide au changement de son volume, le coefficient de Poisson (ν), qui caractérise la traction du solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué, le module de Young (E) qui mesure la résistance du solide au changement de sa

longueur et le module de cisaillement (G) qui mesure la résistance au mouvement du glissement des plans à l'intérieur du solide avec les plans parallèles à ces derniers. Le module de cisaillement isotrope G peut être calculé via les approximations de Voigt [8], et Reuss [9] et Hill [10] comme suit.

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \text{ (approximation de Voigt)} \quad (4.58)$$

$$\frac{5}{G_R} = \frac{4}{(C_{11} - C_{12})} + \frac{3}{C_{44}} \text{ (approximation de Reuss)} \quad (4.59)$$

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

$$G_H = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \text{ (approximation de Hill)} \quad (4.60)$$

Nos résultats concernant les modules de Young (E), le module de cisaillement (G) et le coefficient de Poisson (ν) des deux composés en utilisant la LDA et la GGA sont énumérés dans le Tableau 4.1. D'après ces résultats, on voit clairement que E et G de GeMg_2O_4 sont plus grands que ceux de GeZn_2O_4 , donc GeMg_2O_4 est plus résistant à la traction et au cisaillement que GeZn_2O_4 . Les valeurs du module de Young relativement élevées suggèrent que nos matériaux sont relativement rigides.

Pugh [11] a proposé un critère permettant de distinguer entre les matériaux fragiles et les matériaux ductiles. Si le rapport B/G est supérieur à 1,75 le matériau est ductile autrement il est fragile. GeMg_2O_4 et GeZn_2O_4 sont caractérisés par un rapport B/G supérieur 1,75 (LDA (GGA) $B/G = 2,26$ ($B/G = 2,24$) pour GeMg_2O_4 et LDA (GGA) $B/G = 3,48$ ($B/G = 3,58$) pour GeZn_2O_4), ce qui les classifie comme matériaux ductiles.

4.9 Température de Debye

Nous avons calculé la température de Debye θ_D de GeMg_2O_4 et GeZn_2O_4 à partir de la vitesse moyenne des ondes acoustiques V_m , calculée à partir des modules élastiques, en utilisant l'équation (4.61) [12]:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi V_a} \right]^{1/3} V_m \quad (4.61)$$

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 (4.62) [13]:

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_l^3} + \frac{1}{V_t^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (4.62)$$

Où V_l et V_t sont les vitesses longitudinale et transversale des ondes acoustiques qui peuvent être calculées via les équations de Navier [3]:

$$V_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad (4.63)$$

$$V_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (4.64)$$

Où ρ est la densité de masse du matériau. Les résultats obtenues sont listés dans le Tableau 4.2. Il faut noter qu'il n'existe pas de données expérimentales en littérature pour pouvoir les comparer avec nos résultats. D'après le Tableau 4.2, on peut remarquer que les vitesses d'ondes élastiques décroissent en valeurs en allant de GeMg_2O_4 à GeZn_2O_4 . Les vitesses des ondes sonores décroissent dans le même sens que le sens de décroissance des constantes élastiques et dans le sens opposé au sens de croissance de la densité de masse ρ ; (LDA (GGA) $\rho = 4,461 \text{ g/cm}^3$ ($\rho = 4,322 \text{ g/cm}^3$) pour GeMg_2O_4 et LDA (GGA) $\rho = 6,303 \text{ g/cm}^3$ ($\rho = 6,100 \text{ g/cm}^3$) pour GeZn_2O_4). La température de Debye diminue dans l'ordre suivant $\text{GeMg}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{GeZn}_2\text{O}_4$, donc GeMg_2O_4 possède la plus grande température de Debye, une grande dureté et une température de fusion T_m plus élevée [14]. Les températures de Debye de GeMg_2O_4 et GeZn_2O_4 sont en bon accord avec celles calculées par Bouhemadou [4].

Tableau 4.2: 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 de Debye θ_D (K) calculée à partir de la vitesse moyenne du son pour GeMg_2O_4 et GeZn_2O_4 en utilisant l'approximation LDA et GGA.

Composé	ρ (g/cm^3)	V_l (m/s)	V_t (m/s)	V_m (m/s)	θ_D (K)
GeMg₂O₄					
LDA	4,461	8256	4358	4872	628
GGA-08	4,322	8088	4277	4781	603
Autres calculs					
LDA [4]	4,47	8477	4863	5402	623
GeZn₂O₄					
LDA	6,303	6798	3099	3494	501
GGA-08	6,100	6581	2970	3349	470
Autres calculs					
LDA [4]	6,43	6595	3489	3914	451

4.10 Vitesses d'ondes élastiques

A partir des constantes élastiques anisotrope C_{ij} , nous pouvons calculer les vitesses d'ondes élastiques de nos composés suivant les directions cristallines principales: [100], [110] et [111]. Ces ondes sont données par la résolution de l'équation de Christoffel [15]:

$$(C_{ijkl} \cdot n_j \cdot n_k - \rho V^2 \delta_{il}) u_l = 0 \quad (4.65)$$

Où C_{ijkl} est le tenseur des constantes élastiques, \vec{n} est la direction de propagation des ondes, ρ est la densité de masse du matériau, \vec{u} est la polarisation de l'onde et V est la vitesse de l'onde acoustique. Les solutions de cette équation sont de deux types: une vitesse longitudinale avec la polarisation parallèle à la direction de propagation (V_l) et deux vitesses transversales (V_{t1} et V_{t2}) de polarisation perpendiculaire à \vec{n} . Pour un système cubique, les vitesses d'ondes sonores propageant suivant les directions principales [100], [110] et [111] sont données par les relations suivantes:

(i) suivant [100]: $V_l^{100} = \sqrt{C_{11}/\rho}$ et $V_t^{100} = \sqrt{C_{44}/\rho}$.

(ii) suivant [110]: $V_l^{110} = \sqrt{(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/(2\rho)}$, $V_{t_1}^{110} = \sqrt{C_{44}/\rho}$. et

$$V_{t_2}^{110} = \sqrt{(C_{11} - C_{12})/(2\rho)}$$

(iii) suivant [111]: $V_l^{111} = \sqrt{(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})/(3\rho)}$ et $V_t^{111} = \sqrt{(C_{11} - C_{12} + C_{44})/(3\rho)}$

Les valeurs calculées des vitesses d'ondes élastiques anisotropes pour GeMg_2O_4 et GeZn_2O_4 à $P = 0\text{GPa}$ sont listées dans le Tableau 4.3. On peut remarquer, à partir de ce tableau, que les ondes élastiques longitudinales sont plus rapides suivant la direction [100] et les ondes transversales se propagent plus lentement suivant la directions [110] pour les deux composés. Il faut noter qu'il n'existe pas de données expérimentales en littérature pour les deux composés pour pouvoir les comparer avec nos résultats. Nos résultats sont en bon accord avec les données théoriques cités dans les références [4].

Tableau4.3: Vitesses d'ondes élastiques anisotropes (en m/s) suivant différentes directions de propagation pour GeMg_2O_4 et GeZn_2O_4 , calculées avec la LDA et La GGA.

Composé	V_L^{100}	V_T^{100}	V_L^{110}	V_{T1}^{110}	V_{T2}^{110}	V_L^{111}	V_T^{111}
GeMg₂O₄							
LDA	8242	4371	8259	4371	4338	8265	4349
GGA-08	8081	4283	8089	4283	4267	8092	4272
Autres calculs							
LDA [4]	8232	5093	8552	5093	4536	8656	4729
GeZn₂O₄							
LDA	6794	3104	6799	3104	3093	6801	3096
GGA-08	6579	2972	6581	2972	2966	6582	2968
Autres calculs							
LDA [4]	6727	3802	7092	3802	3067	7210	3803

4.11 Effet de la pression sur les C_{ij} et module de compressibilité B

Afin de montrer comment se comporte les constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) et le module de compressibilité B sous l'effet de la pression hydrostatique des composés considérés, nous avons calculé ces derniers à des valeurs fixes de pression hydrostatique variant de 0 à 30 GPa à pas de 10 GPa. Les dépendances de pression des constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) et du module de compressibilité B sont montrées sur la Figure 4.10. On observe clairement une dépendance linéaire pour tous les composés dans la plage de pressions considérées. Les lignes continues représentent un ajustement des données pression–constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) et module de compressibilité B par un polynôme d'ordre 1:

$$\begin{cases} C_{ij}(P) = C_{ij} + \alpha P \quad (\alpha = \frac{\partial C_{ij}}{\partial P}) \\ B_0(P) = B_0 + \beta P \quad (\beta = \frac{\partial B_0}{\partial P}) \end{cases}$$

Les valeurs des coefficients de pression linéaires (α et β) des constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) et module de compressibilité B de GeMg_2O_4 et GeZn_2O_4 sont listées dans le Tableau 4.4. la Figure 4.10. montre clairement que toutes les constantes élastiques augmentent avec l'augmentation de la pression. Il est clair que C_{11} est plus sensible au changement de la pression comparé à C_{12} et C_{44} , qui sont moins sensibles au changement de la pression.

Tableau 4.4: Coefficients de pression de premier ordre α (en GPa^{-1}) des modules élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} et B pour GeMg_2O_4 et GeZn_2O_4 .

	$\frac{\partial C_{11}}{\partial P}$	$\frac{\partial C_{12}}{\partial P}$	$\frac{\partial C_{44}}{\partial P}$	$\frac{\partial B}{\partial P}$
GeMg₂O₄	7,8147	2,4157	2,6596	4,2154
GeZn₂O₄	7,0745	2,9407	1,9830	4,3187

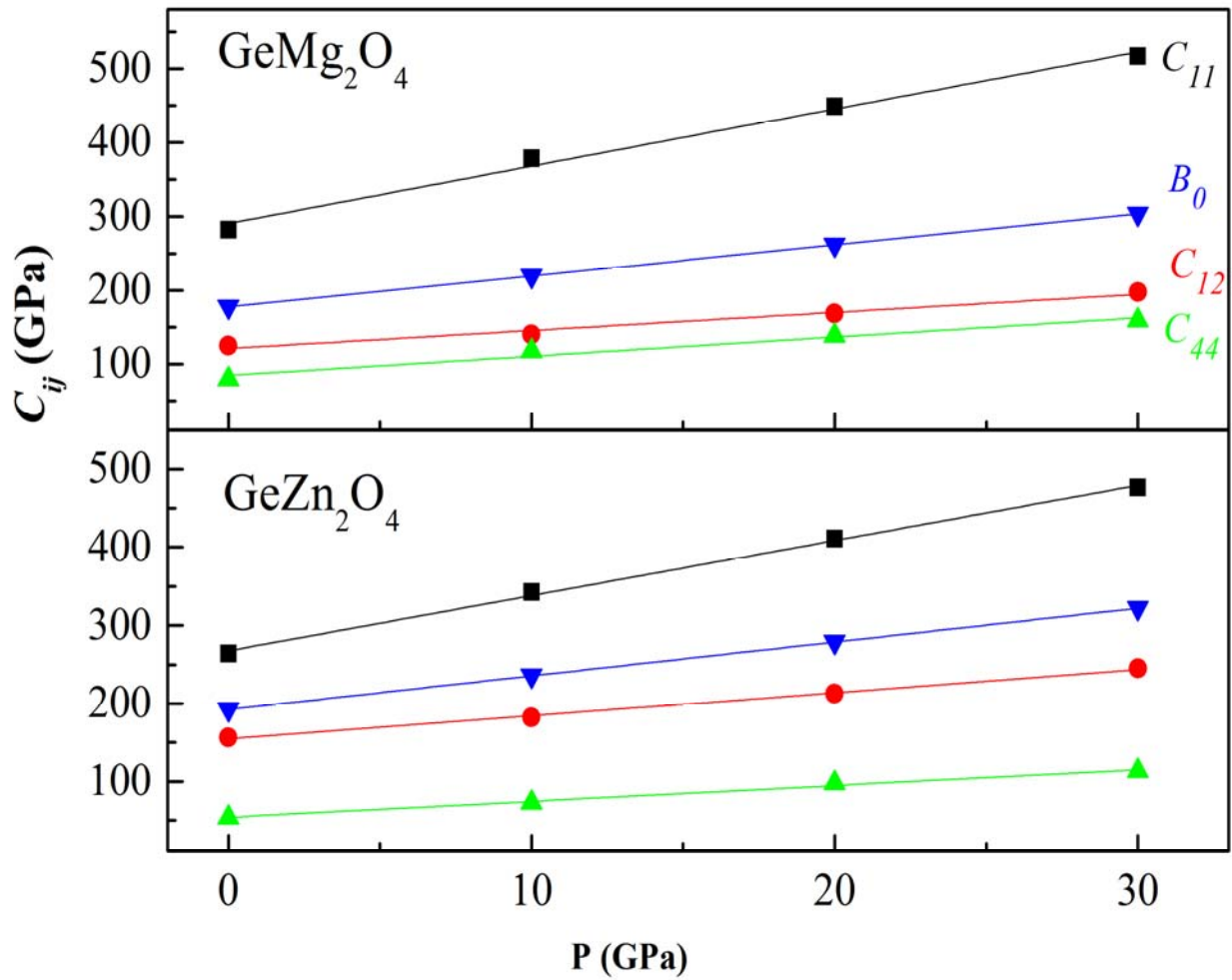


Figure.4.10: Variation des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} et le module de compressibilité B_0 avec la pression pour GeMg_2O_4 et GeZn_2O_4 .

Bibliographies

- [1] J.F. Nye, *Physical Properties of Crystals*, Clarendon: Oxford (1957).
- [2] M. Mehl. J. Phys. Rev. B. 47 (1933) 2493.
- [3] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, <<*Elastic Constants and their Measurement*>>. McGraw-Hill, New York, (1973).
- [4] A. Bouhemadou, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. **16** (2008) 055007.
- [5] C. Zener, *Elasticity and anelasticity of metals*, Chicago, University of Chicago Press (1948).
- [6] M. Born, Proc. Cambridge. Philos. Soc. 36 (1940) 160.
- [7] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, édité par Clarendon, Oxford (1956).
- [8] W. Voigt. Lehrburch der Kristall physik. Leipzig: Teubner; (1928).
- [9] A. Reuss, Angew Z. Math. Mech. 9 (1929) 49.
- [10] R. Hill, Proc. Phys. Soc. A. 65 (1952) 349.
- [11] S.F. Pugh, Phil. Mag. 45 (1954) 823.
- [12] P. Wachter, M. Filzmoser, J. Rebizant, Physica. B. 293 (2001) 199.
- [13] O.L. Anderson, J. Phys. Chem. Solids. 24 (1963) 909.
- [14] J.P. Poirier, *Introduction to the physics of the earth's interior*, Cambridge University Press, Second edition (2000).
- [15] D. Royer, E. Dieulesaint, *Elastic Waves in Solids*, Masson, Paris, (1996) (in French).

CHAPITRE 3

PROPRIÉTÉS

THERMODYNAMIQUES

5.1. Les propriétés thermodynamiques

Il devient nécessaire d'étudier les propriétés thermiques des matériaux afin d'étendre nos connaissances sur leurs comportements spécifiques lorsqu'ils subissent de fortes contraintes de pression ou de température. Dans le présent travail, nous avons examiné les effets de la pression et de la température sur le paramètre du réseau cristallin (α), le module de compressibilité (B), le coefficient d'expansion thermique (α), les capacités calorifiques (C_V et C_p) et la température de Débye (θ_D) des composés $GeMg_2O_4$ et $GeZn_2O_4$.

Pour calculer les propriétés thermiques des matériaux spinelles considérés dans la présente thèse, nous avons employé le modèle quasi-harmonique de Debye implémenté dans le code GIBBS [1-5].

5.2. Le modèle quasi- harmonique de Debye

Le point de départ d'un calcul de propriétés thermodynamiques GIBBS est un tableau de data énergie totale du système en fonction du volume $E(V)$ (ces data s'obtiennent par optimisation de la géométrie d'équilibre du cristal pour des pressions constantes utilisant un code de calcul *ab-initio*, WIEN2K [6] dans notre cas. L'effet thermique peut être ensuite introduit dans les calculs via l'énergie vibrationnelle libre de Helmholtz A_{vib} qui se présente dans l'expression de l'énergie de Gibbs $G^*(V; P, T)$ définie comme suivant:

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{vib}(V; T) \quad (5.1)$$

Cette énergie est une fonction de volume, pression et température ($V; P, T$) uniquement. L'énergie vibrationnelle A_{vib} est donnée dans l'approximation quasi-harmonique en terme de la densité d'états de phonons (ou la densité d'états vibrationnelle) $g(\omega)$:

$$A_{vib}(V; T) = \int_0^\infty \left[\frac{1}{2} \hbar + k_B T \ln(1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}) \right] g(\omega) d\omega \quad (5.2)$$

L'étape suivante consiste à utiliser le module de Debye pour la densité d'états des phonons pour décrire la contribution vibrationnelle A_{vib} comme:

$$A_{vib}(\theta; T) = nk_B T \left[\frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D(\theta/T) \right] \quad (5.3)$$

Où $D(\theta/T)$ est l'intégrale de Debye définie par:

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (5.4)$$

θ est la température de Debye, n est le nombre d'atomes dans la cellule unitaire.

La température de Debye caractéristique du solide, θ dans l'équation 4.3, est liée à la vitesse acoustique moyenne, étant donné que dans la théorie de Debye les vibrations du solide sont considérées comme des ondes élastiques. En supposant un solide isotrope, avec le coefficient de poisson η , θ peut être évalué à partir de la relation:

$$\theta = \frac{\hbar}{k_B} [6\pi^2 V^{1/2} n] f(\eta) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (5.5)$$

Où M est la masse moléculaire, B_s est le module de compressibilité adiabatique, et $f(\eta)$ est donnée par l'expression :

$$f(\eta) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{21+\eta}{31-2\eta} \right)^{2/3} + \left(\frac{11+\eta}{31-\eta} \right)^{2/3} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (5.6)$$

Le module de compressibilité adiabatique B_s est donnée par l'expression :

$$B_s = V \left(\frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right) \quad (5.7)$$

Nous sommes maintenant en mesure d'obtenir la situation d'équilibre (P, T) en minimisant l'énergie de Gibbs $G^*(V; P, T)$ par rapport à V :

$$\left(\frac{\partial G^*(V; P, T)}{\partial V} \right)_{P, T} = 0 \quad (5.8)$$

De cette manière, le volume $V_{opt}(P, T)$ qui G^* minimise donne l'équilibre d'états thermique $V(P, T) = V_{opt}(P, T)$ et le potentiel chimique $\mu(P, T) = G^*(V_{opt}(P, T); P, T)$. Finalement, le module de compressibilité isotherme, défini par la relation d'équilibre thermodynamique

$$B_T(P, T) = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (5.9)$$

Dans laquelle V est le volume d'équilibre, peut être également exprimé comme :

$$B_T(P, T) = \left[V \left(\frac{\partial^2 G^*(V; P, T)}{\partial V^2} \right)_{P, T} \right]_{V_{opt}(P, T)} \quad (5.10)$$

En vertu de la condition 4.9 qui définit le volume d'équilibre.

Pour simplifier le processus de minimisation/dérivation impliqué dans les équations 5.8 et 5.10, il est nécessaire d'ajuster les valeurs numériques de $G^*(V;P,T)$ et $E(V)$ à une fonction analytique appropriée. La technique de minimisation/dérivation, i.e., la procédure de lissage des fonctions G^* et E considérée dans le programme GIBBS est bien décrite dans les références [1,2]. Une fois l'état d'équilibre pour une pression et température (P,T) données a été obtenu, d'autres propriétés thermodynamiques peuvent être également évaluées en utilisant le volume d'équilibre correspondant dans les expressions thermodynamiques appropriées. Par exemple, l'énergie de vibration interne (U_{vib}), la capacité thermique ($C_{V,vib}$), et l'entropie (S_{vib}) dans le modèle quasi-harmonique de Debye s'expriment comme suite :

$$U_{vib} = nk_B T = \left[\frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3D(\theta/T) \right] \quad (5.11)$$

$$C_{V,vib} = 3nk_B \left[4D(\theta/T) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (5.12)$$

Une autre propriété pertinente est le paramètre de Grüneisen, définie comme

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (5.13)$$

La seule dépendance explicite de ce paramètre est sur V . Cependant, étant donné que la dérivée doit être évaluée au volume d'équilibre à chaque T et P , il a une dépendance implicite à l'égard de ces deux paramètres. Bien que l'équation 4.14 puisse être employée directement pour obtenir γ , il est plus précis de le dériver de l'équation de Mie- Grüneisen:

$$P - P_{static} = \gamma \frac{U_{vib}}{V} \quad (5.14)$$

Le second membre de cette équation représente la contribution thermique à la pression. Enfin, la dilatation thermique (α), la capacité thermique à pression constante ($C_{P,vib}$), et le module de compressibilité adiabatique sont données par :

$$\alpha = \frac{\gamma C_{V,vib}}{B_T V} \quad (5.15)$$

$$C_{P,vib} = C_{V,vib} (1 + \alpha \gamma T) \quad (5.16)$$

$$B_s = B_T (1 + \alpha \gamma T) \quad (5.17)$$

Plus de détails sur GIBBS peuvent être trouvées dans les références [1,2].

5.3. Etude des propriétés thermodynamiques

Pour déterminer les propriétés thermodynamiques de GeMg_2O_4 et GeZn_2O_4 sous température et pression, nous avons appliqué l'approximation quasi-harmonique de Debye [1-5]. Dans un premier temps, un jeu de calculs de l'énergie totale en fonction du volume ($E - V$) a été performé, dans l'approximation statique. Les résultats sont ensuite ajustés par une équation d'état (EOS) numérique afin déterminer les propriétés macroscopiques à $P = 0 \text{ GPa}$ et $T = 0 \text{ K}$, et de dériver les propriétés macroscopiques en fonction de la pression P et la température à partir des relations thermodynamiques standards.

Dans la présente étude, les propriétés thermiques telles que la dilatation thermique, la chaleur spécifique et la température de Debye sont calculées dans la gamme de températures de 0 à 1600 K. L'effet de pression a été étudié dans la gamme de 0 à 30 GPa.

5.3.1. Paramètre de maille sous température et pression

Dans les figures 5.1(a) et 5.2(a), nous présentons les diagrammes paramètre de maille-température à différentes pression (0, 10, 20 et 30 GPa) pour de GeMg_2O_4 et GeZn_2O_4 , respectivement. Ces figures montrent qu'à une pression donnée le paramètre de maille augmente avec l'augmentation de la température. Les figures 5.1(b) et 5.2(b), présente les diagrammes paramètre de maille-pression à différentes températures (0, 600 et 1200 K) pour GeMg_2O_4 et GeZn_2O_4 , respectivement. Ces figures montrent qu'à une température donnée, quand la pression augment le paramètre du réseau diminue. A température ambiante et à pression nulle, les valeurs obtenues pour les paramètres de maille sont égales à 9.8789 Å et 9.9526 Å pour GeMg_2O_4 et GeZn_2O_4 respectivement.

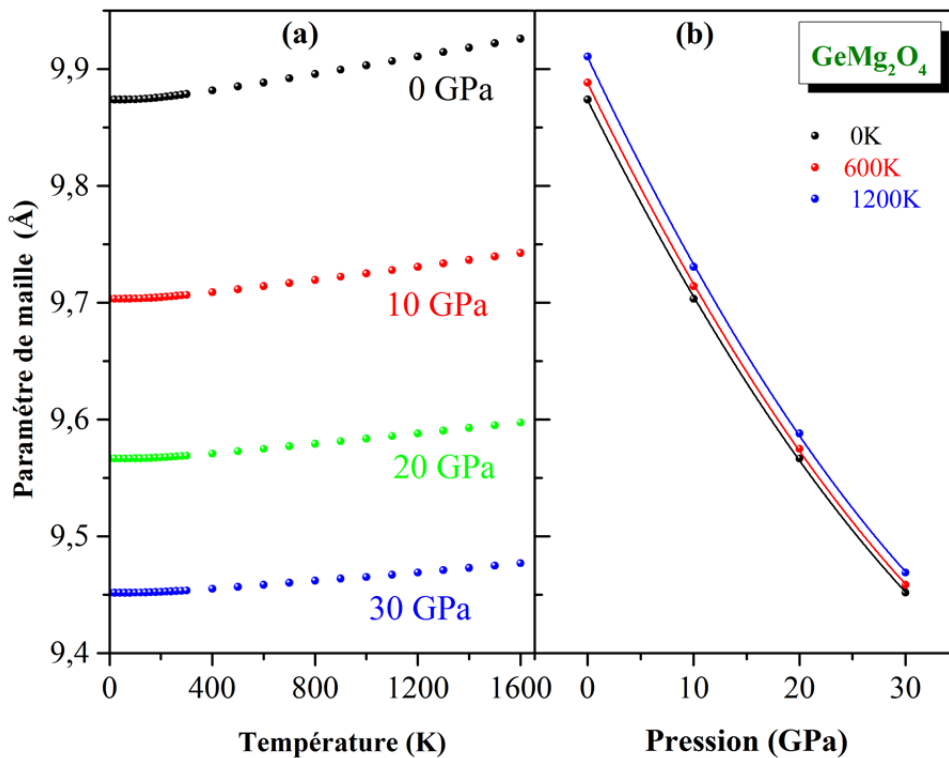


Figure 5.1 Effet de la température et de pression sur le paramètre de maille pour GeMg_2O_4 .

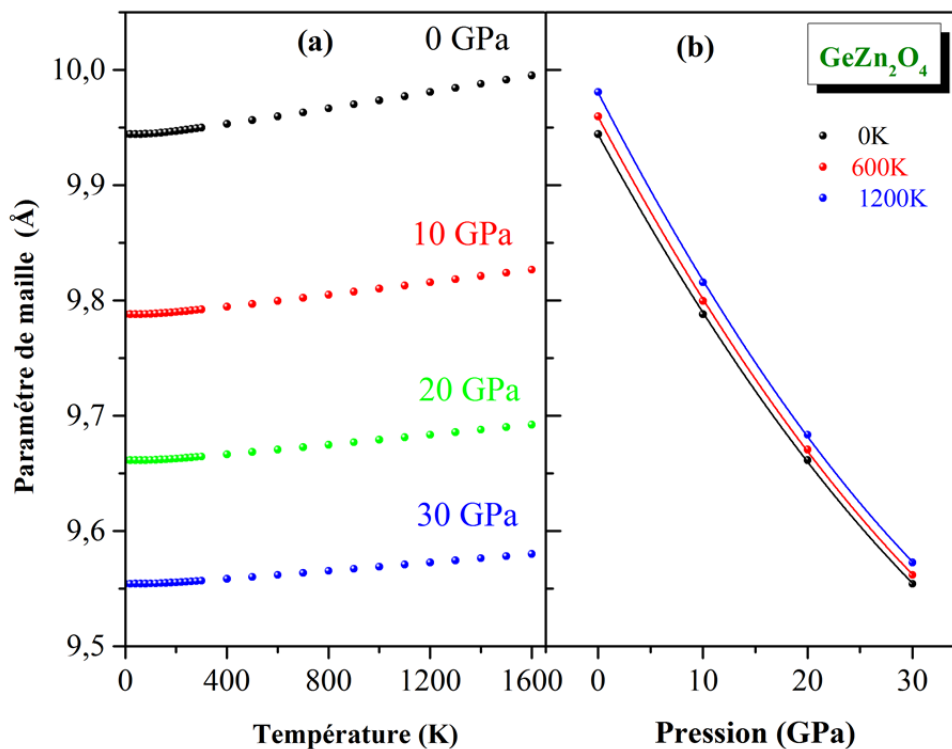


Figure 5.2 Effet de la température et de pression sur le paramètre de maille pour GeZn_2O_4 .

5.3.2 Module de compressibilité

Les figures 5.3(a) et 5.4(a) montrent la variation du module de compressibilité B (qui nous informe sur la résistance d'un matériau à la contraction) en fonction de la température à différentes pressions (0, 10, 20 et 30 GPa) pour GeMg_2O_4 et GeZn_2O_4 , respectivement. Pour des températures inférieures à 100 K ($T \leq 100\text{K}$), le module de compressibilité est presque constant pour les deux composées. Au delà de 200 K, le module de compressibilité décroît linéairement avec l'augmentation de la température. Dans les figures 5.3(b) et 5.4(b), nous avons présenté la variation de B en fonction de la pression à la température ambiante (300 K). Le module de compressibilité augmente linéairement avec l'accroissement de la pression. A 300 K et à 0 GPa, le module de compressibilité est égale à 168,743 GPa et 185,771 GPa pour GeMg_2O_4 et GeZn_2O_4 , respectivement.

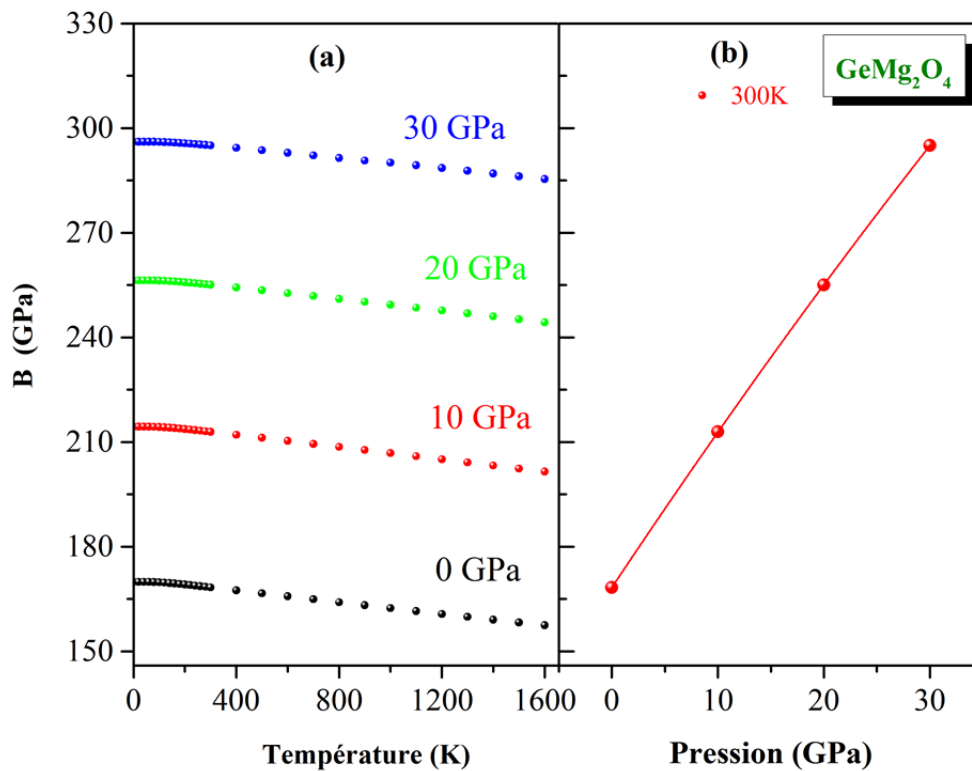


Figure 5.3 Effet de la température et de pression sur le module de compressibilité B pour GeMg_2O_4

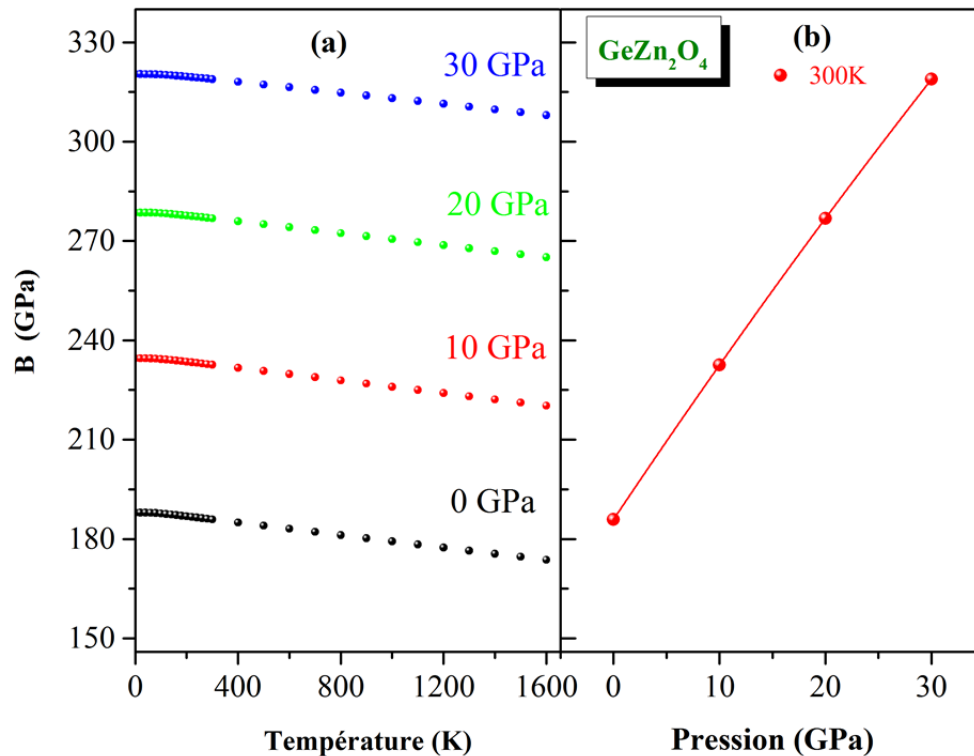


Figure 5.4 Effet de la température et de pression sur le module de compressibilité B pour GeZn_2O_4

5.3.3 Coefficient de dilatation thermique

La variation du coefficient de dilatation α , qui nous informe sur le degré de dilatation volumique d'un matériau [7], en fonction de la température à des pressions constantes (0, 10, 20 et 30 GPa) est représentée dans les figures 5.5(a) et 5.5(b) pour GeMg_2O_4 et GeZn_2O_4 , respectivement. Ces figures montrent que les deux matériaux ont pratiquement un comportement identique pour le coefficient de dilatation thermique avec la température et la pression. On remarque une augmentation de la valeur de α quand la température augmente. A $P = 0$ GPa, l'augmentation de α est plus rapide que à 10, 20 et 30 GPa. Pour une température donnée, le coefficient de dilatation thermique décroît considérablement avec l'augmentation de la pression; l'augmentation de cette dernière affaiblit l'augmentation de α en fonction de la température comme le montrent clairement les figures déjà citées. A haute pression et haute température, le coefficient de dilatation thermique converge vers une valeur constante. De plus, il peut être remarqué facilement à partir des figures 75.5(a) et 5.5(b) qu'à une pression donnée, α augmente très rapidement en fonction de la température jusqu'à $T = 300$ K. Au delà de 300 K ($T > 300$ K), le coefficient de dilatation thermique α s'approche graduellement à une augmentation linéaire avec l'accroissement de la température et le taux d'augmentation

devient modéré, ce qui signifie que la dépendance en température pour α est faible à haute température. A $T = 300$ K et $P = 0$ GPa, le coefficient de dilatation thermique est égal à $0,898 (10^{-5} K^{-1})$ et $0,928 (10^{-5} K^{-1})$ pour $GeMg_2O_4$ et $GeZn_2O_4$, respectivement. Le coefficient de dilatation thermique augmente dans le sens:

$GeMg_2O_4 \rightarrow GeZn_2O_4$, le sens d'augmentation du volume des trois matériaux, i.e. α est proportionnel au volume.

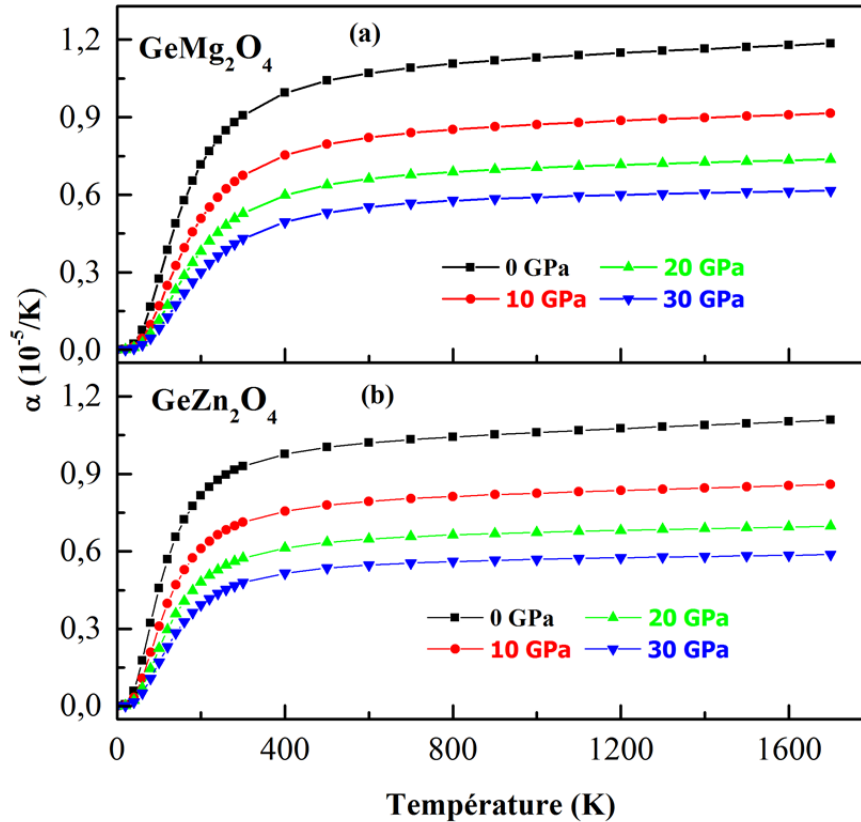


Figure 5.5 Variation du coefficient de dilatation thermique des $GeMg_2O_4$ et $GeZn_2O_4$ en fonction de la température à différentes pressions; 0, 10, 20, 30 GPa.

5.3.4 La capacité calorifique

La capacité calorifique est définie comme l'énergie, ou le nombre de phonons, nécessaires pour changer la température de 1 K pour une mole d'un matériau. La capacité calorifique peut être exprimée soit à pression constante C_p , ou à volume constant C_v . Pour un solide, C_p et C_v se définissent comme les dérivées de son énergie interne U par rapport à la température, respectivement, à volume constant et à pression constante:

$$C_V = (\partial U / \partial T)_V \text{ et } C_P = (\partial U / \partial T)_P$$

5.3.4.1 La capacité calorifique à volume constant C_V

La variation de la capacité calorifique à volume constant C_V en fonction de la température pour les pressions 0, 10, 20 et 30 GPa est représentée dans les figures 5.6(a) et 5.6(b) pour $GeMg_2O_4$ et $GeZn_2O_4$, respectivement. Ces figures montrent que les deux matériaux ont pratiquement un comportement identique pour la capacité calorifique C_V avec la température et la pression. Comme l'on peut observer sur les figures 5.6(a) et 5.6(b), à basse température C_V augmente plus rapidement avec l'augmentation de la température; c'est la loi en T^3 de C_V trouvée expérimentalement pour les basses températures. En revanche, à haute température elle augmente lentement et converge vers la limite de Dulong-Petit ($C_V \approx 3nR \approx 73,89 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) (où n est le nombre d'atome par molécule, N_A le nombre d'Avogadro, et K_B la constante de Boltzmann)[8]; ce comportement est commun à tous les solides à haute température. Il est trouvé que pour $T < 1100\text{K}$ et $T < 1000 \text{ K}$ pour $GeMg_2O_4$ et $GeZn_2O_4$, respectivement, C_V dépend de la température et de la pression. A haute température, l'effet de la pression sur la variation de C_V avec la température devient moins important et la valeur de C_V converge vers une valeur constante (limite de Dulong-Petit). A 300 K et 0 GPa, les valeurs obtenues de C_V sont égales à 67,054 ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) et 67,482 ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) pour $GeMg_2O_4$ et $GeZn_2O_4$, respectivement. Nous constatons que C_V augmente dans le sens $GeMg_2O_4 \rightarrow GeZn_2O_4$ le sens d'augmentation du volume des deux matériaux, i.e. C_V est proportionnel au volume.

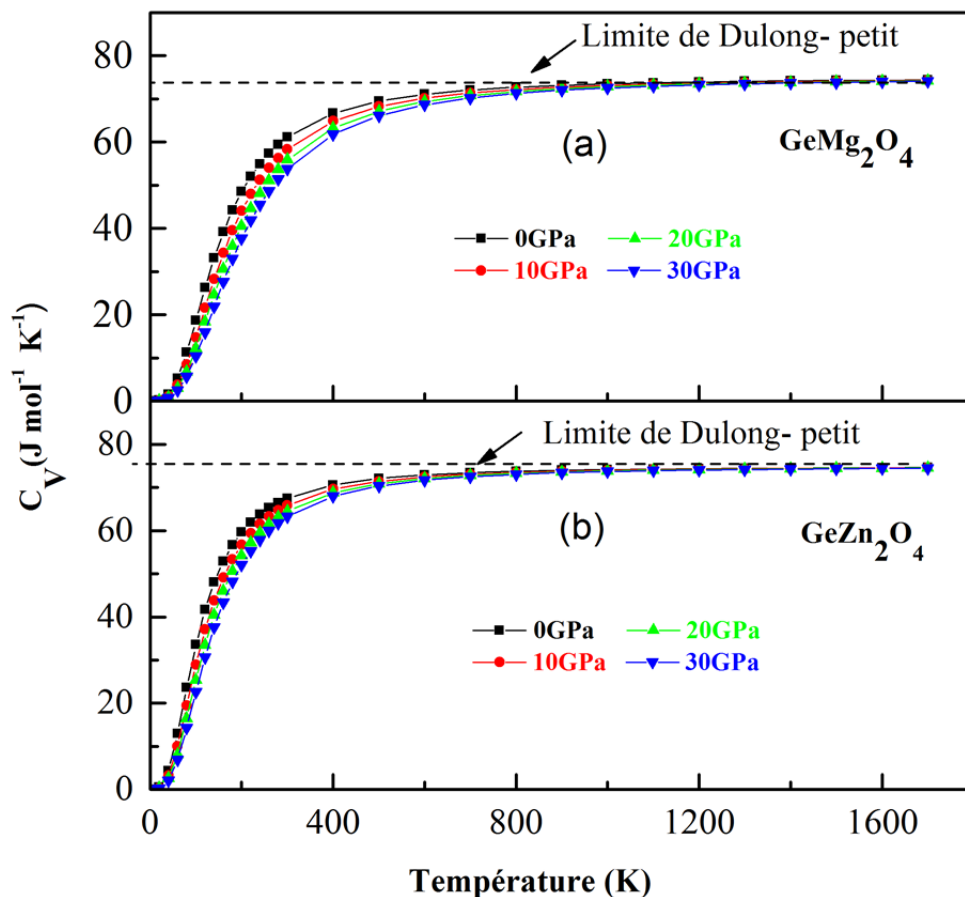


Figure 5.6 Variation de la capacité calorifique à volume constant (C_V) des GeMg_2O_4 et GeZn_2O_4 en fonction de la température à différentes pressions; 0, 10, 20, 30 GPa.

5.3.4.2 La capacité calorifique à pression constante C_P

La variation de la capacité calorifique à pression constante C_P en fonction de la température pour les pressions 0, 10, 20 et 30 GPa est représentée dans les figures 5.7(a) et 5.7(b) pour GeMg_2O_4 et GeZn_2O_4 , respectivement. Ces figures montrent que les deux matériaux ont pratiquement un comportement identique concernant l'évolution de la capacité calorifique C_P en fonction de la température et la pression. Avec l'augmentation de la température, la variation de C_P à basse température est semblable à celle de C_V . Par contre, à haute température, le comportement de C_P sous température diffère de celui de C_V ; C_P augmente graduellement avec la température. À une température donnée (à haute température), C_P diminue quand la pression augmente contrairement à C_V qui converge vers une valeur constante. En particulier, à pression nulle, C_P augmente plus rapidement à haute température. A 300 K et 0 GPa, les valeurs obtenues de C_P sont égales à $62,315$ ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) et $68,123$ ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) pour GeMg_2O_4 et GeZn_2O_4 , respectivement. Nous constatons

l'augmentation de C_p dans le sens $\text{GeMg}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{GeZn}_2\text{O}_4$, le sens d'augmentation du volume des deux matériaux, i.e. C_p est proportionnel au volume.

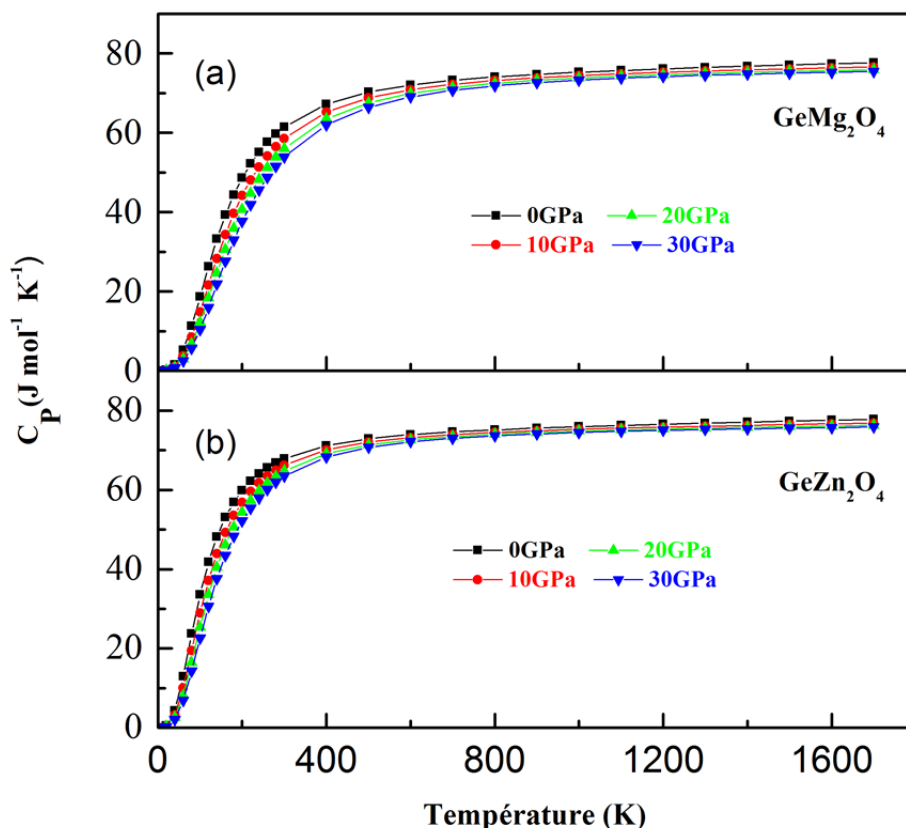


Figure 5.7 Variation de la capacité calorifique à volume constante (C_p) des GeMg_2O_4 et GeZn_2O_4 en fonction de la température à différentes pressions; 0, 10, 20, 30 GPa.

5.3.5 Température de Debye

La dépendance de la température de Débye de la température et de la pression est montrée sur les Figures 5.8(a) et 5.8(b) pour GeMg_2O_4 et GeZn_2O_4 . Il peut être vu que pour les différentes valeurs de pression, la température de Debye est presque constante entre 0 et 100 K et elle décroît linéairement avec la température quand $T > 200$ K. A 300 K et 0 GPa, nous avons trouvé les valeurs suivantes pour θ_D : 435,941 K et 616,494 K pour GeMg_2O_4 et GeZn_2O_4 , respectivement. Les valeurs calculées pour θ_D à 0 K et 0 GPa sont égales à 618,52K et 437,55K pour GeMg_2O_4 et GeZn_2O_4 , respectivement. Ces valeurs sont en bon accord avec celles obtenues à partir des constantes élastiques (Tableau 4.2), la déviation est de l'ordre de 2,37% et -6,90% pour GeMg_2O_4 et GeZn_2O_4 , respectivement. Il est bien connu que les matériaux durs présentent une température de Debye élevée.

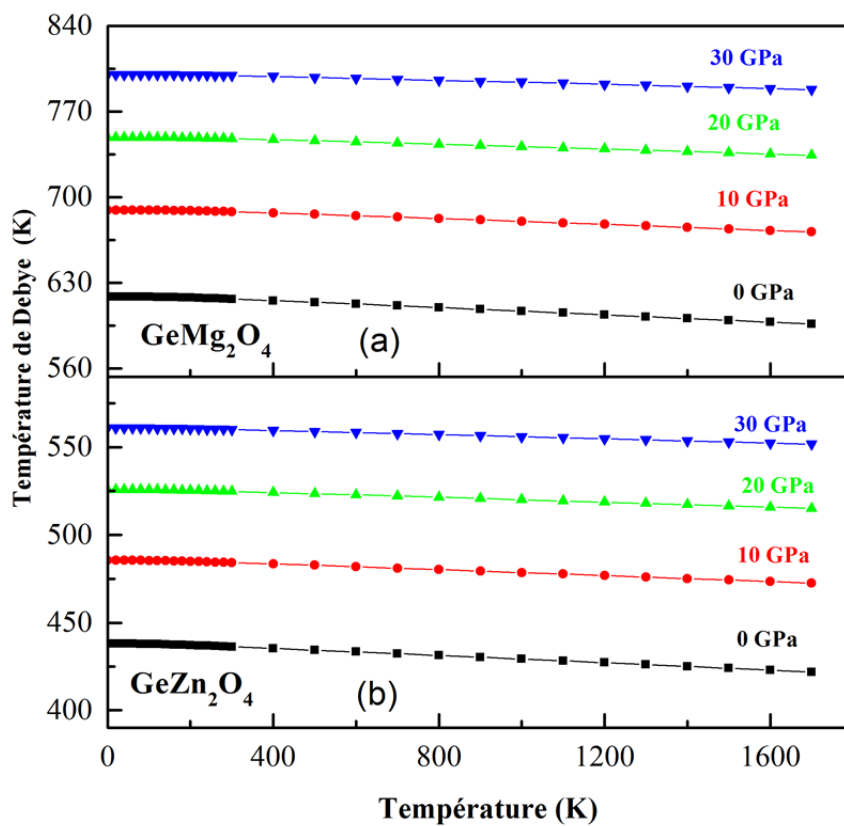


Figure 5.8 Variation de la température de Debye des GeMg_2O_4 et GeZn_2O_4 avec la température différentes pression; 0, 10, 20, 30GPa.

Bibliographies

- [1] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luana, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57.
- [2] M.A. Blanco, A. Martin Pendàs, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, *J. Molec. Stuct. Theochem.* 368 (1996) 245.
- [3] M. Florez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A. Martin Pendàs, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 144112.
- [4] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A. Martin Pendas, *J. Phys. Chem.* 102 (1998) 595.
- [5] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B.* 63 (2001) 94107.
- [6] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave + local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Tech. Universitat Vienna, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [7] H.D. Goidsmid, *The Thermal Properties of solids*, Dover Publications, Inc. New York(1965).
- [8] A. T. Petit, P.L. Dulong, *Ann. Chim. Phys.* 10 (1819) 395.

CONCLUSION
GÉNÉRALE

Dans la présente thèse, nous avons présenté une étude *ab-initio* des propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques des composés spinelles GeX_2O_4 ($X = \text{Mg}$ et Zn), par la méthode FP-(L)APW+lo dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémentée dans le code Wien2K. Nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC) pour calculer les propriétés structurales, thermodynamiques et élastiques. Les propriétés thermodynamiques des spinelles étudiés ont été calculées dans le cadre de l'approximation quasi-harmonique de Debye via le programme GIBBS.

Un sommaire de nos résultats et comme suit:

1. Propriétés structurales

- Nos résultats concernant les propriétés structurales (le paramètre du réseau a , le paramètre interne u , le module de compressibilité B et sa dérivée par rapport à la pression B') de l'état d'équilibre sont en bon accord avec ceux calculés par d'autres méthodes *ab-initio* et les données expérimentales.
- On trouve dans nos calculs, les tendances usuelles, à savoir que la GGA surestime le paramètre de maille et sous-estime le module de compressibilité contrairement à la LDA qui sous-estime le paramètre de maille et surestime le module de compressibilité B .

2. Propriétés élastiques

- Les valeurs élevées de C_{11} par rapport à C_{12} et C_{44} , montrent que les deux composés sont plus résistants à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement.
- Nous avons trouvé que le C_{11} est la constante la plus grande pour les deux composés, donc, les directions $\langle 100 \rangle$ sont les directions les plus denses, cela indique que les déformations suivant les axes $\langle 100 \rangle$ sont les plus difficiles.
- D'après les valeurs du coefficient d'anisotropie élastique A (GeMg_2O_4 LDA (GGA) $A=1,015$ ($A=1,007$), et GeZn_2O_4 LDA (GGA) $A=1,007$ ($A=1,004$)), nous pouvons observer que les valeurs de A de ces composés sont proches de 1, ce qui signifie que ces composés ne sont pas caractérisés par une profonde anisotropie élastique.

- Nous avons trouvé que les trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} obéissent aux conditions de stabilités de Born et Huang, donc nos composés sont mécaniquement stable.
- Selon le critère empirique de Pugh, les valeurs calculées de B/G suggèrent que GeMg_2O_4 et GeZn_2O_4 peuvent être classés comme des matériaux ductiles.
- A partir de l'étude de l'effet de la pression sur les propriétés élastiques, nous avons trouvé que ses derniers augmentent linéairement avec la pression.
- A partir des constantes élastiques de la phase monocristalline nous avons calculé le module de Young (E), le module de cisaillement (G), le coefficient de Poisson (ν) et la température de Debye θ_D de GeMg_2O_4 et GeZn_2O_4 pour la phase polycristalline en utilisant l'approximation de Voigt-Reuss-Hill.
- Les vitesses de propagation des ondes sonores dans les directions cristallographiques [100], [110] et [111] ont été estimées à partir des constantes élastiques C_{ij} .

3. Propriétés thermodynamiques

- Le paramètre de maille augmente avec l'augmentation de la température. Le module de compressibilité B est constant à basse température et décroît linéairement avec la température quand $T > 200$ K, ce qui signifie que la relation $B \propto 1/V$ est toujours vérifiée.
- C_V augmente rapidement avec la température jusqu'à 300 K pour les deux composés, et elle s'approche d'une valeur constante (la limite dite Dulong-Petit) au-dessus de 1100 K pour GeMg_2O_4 et 1000K pour GeZn_2O_4 .
- C_P augmente rapidement avec la température jusqu'à 300 K et puis elle continue à augmentée graduellement aux hautes températures.
- Le coefficient de dilatation thermique α augmente rapidement avec la température T pour des températures inférieure à 300K, ensuite l'augmentation se rapproche graduellement d'une augmentation linéaire avec l'accroissement de la température.
- D'après nos résultats, on peut remarqué que pour les différentes valeurs de pression, la température de Debye est presque constante entre 0 et 100 K et elle décroît linéairement avec la température T quand T est supérieur à 200 K. A $P=0\text{GPa}$ et $T=0\text{K}$, les valeurs calculées de la température de Debye calculées en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye sont en bon accord avec celles obtenues à partir des constantes élastiques.

Résumé

Les propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques de deux principaux représentants des oxydes spinelles GeMg_2O_4 et GeZn_2O_4 ont été calculés par la méthode du potentiel complet - ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les paramètres structuraux, incluant le paramètre du réseau (a), le module compressibilité (B) et sa dérivée par rapport à la pression (B') et le paramètre interne (u) de l'atome d'oxygène, des composés considérés sont calculés en utilisant la LDA et la GGA-PBE pour traiter le potentiel d'échange-corrélation. Pour une bonne description du comportement mécanique des matériaux considérés, nous avons calculé d'abord leurs constantes élastiques en état monocristallin, i.e., les constantes élastiques anisotropes C_{ij} . Les valeurs numériques obtenues pour les C_{ij} ont été ensuite employées pour quantifier l'anisotropie élastique des systèmes étudiés, vérifier leurs stabilité mécanique dans la structure spinelle et ainsi pour déterminer les vitesses d'ondes acoustiques suivant les directions principales. En utilisant toujours les valeurs des C_{ij} et en se basant sur l'approximation de Voigt-Reuss-Hill, nous avons exploré les propriétés élastiques des composés étudiés en état polycristallin: les modules d'élasticité isotropes (module de compressibilité B , module de cisaillement G , module de Young E et rapport de poisson σ). L'étude des propriétés élastiques a été complétée par le calcul des vitesses d'ondes acoustiques isotropes et la température de Debye. Les évolutions du paramètre du réseau cristallin (a), le module de compressibilité (B), le coefficient d'expansion thermique (α), les capacités calorifiques (C_V et C_P) et la température de Debye (θ_D) en fonction de la température dans la plage 0-1600K et la pression dans la plage 0-30 GPa sont calculées en utilisant le modèle quasi harmonique de Debye implémenté dans le programme GIBBS. Les résultats de la présente étude sont comparés avec les données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature scientifique pour tester la fiabilité de nos résultats.

Abstract

The structural, electronic, optic, elastic and thermodynamic properties of two principal representatives of spinel oxides GeMg_2O_4 and GeZn_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. The structural parameters, including the lattice constant (a), the free internal parameter (u) of the oxygen atom, the bulk modulus (B) and its pressure derivative (B') of the considered compounds are calculated using both the local density (LDA) and generalized gradient approximations (GGA) to the exchange-correlation potential are consistent with the literature data. For a good description of the mechanical behavior of the studied compounds, we have first calculated their single-elastic constants C_{ij} . The obtained numerical values of C_{ij} have been then used to estimate the elastic anisotropy, verify the mechanical stability of the spinel structure, and also to calculate the sound waves velocities in the principles directions. Based on the Voigt-Reuss-Hill method values, we have investigated the elastic properties of the considered material in polycrystallin state by using the calculated anisotropic elastic constants C_{ij} : the isotropic elastic moduli including bulk modulus B , shear modulus G , Young modulus E and Poisson's ratio σ have been calculated. The elastic properties have been completed by calculating the isotropic acoustic waves velocities and Debye temperature. Thermal and pressure effects on some macroscopic properties of GeMg_2O_4 and GeZn_2O_4 are predicted using the quasi-harmonic Debye model in which the lattice vibrations are taken into account. We have computed the variations of the lattice constant (a), bulk modulus (B), volume expansion coefficient (α), heat capacities (C_V and C_P) and Debye temperature with pressure and temperature in the ranges of 0–30 GPa and 0–1600K. The results of the present study are compared with the available experimental and theoretical data in the scientific literature to test the reliability of our results.

ملخص

تمت دراسة الخواص البنيوية، المرنة و الترموديناميكية للمواد السبينية GeMg_2O_4 و GeZn_2O_4 . باستعمال طريقة الأمواج المستوية المزادة خطياً مع الكمون الكامل (FP-LAPW) في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT). استعملت ال LDA و ال GGA لمعالجة كمون التبادل والترابط (XC) لحساب الخواص البنيوية و الميكانيكية و الترموديناميكية. تتوافق قيم معاملات البنية البلورية (ثابت الشبكة البلورية، الإحداثيات الذرية و معامل الانضغاط) المحسوبة للحالة الأساسية مع النتائج التجريبية والنظرية المتوفرة. تتوافق قيم معاملات المرنة و الخواص المرتبطة بها (ثوابت المرنة (C_{ij}), معامل يونغ (E), معامل القص (G), معامل بواسون σ و درجة حرارة ديبي (θ_D)) لأحادي البلورة و متعدد البلورات تحت الضغط المعلوم مع النتائج النظرية المتوفرة. تتغير معاملات المرنة (C_{ij}) بشكل خطي مع الضغط الهيدروستاتيكي P في مجال من 0 إلى 30 GPa. تمت دراسة تأثير الحرارة و الضغط على العديد من المعاملات الفيزيائية المايكروسكوبية المهمة (ثابت الشبكة البلورية، معامل الانضغاط، معامل التمدد الحراري، السعة الحرارية بثبوت الحجم و بثبوت الضغط و درجة حرارة ديبي) باستعمال النموذج الشبه الهرموني لديبي.